

***Perfluorierte Phenyl-, Phenylen- und
Propinyloxenon(II)-Verbindungen***

Der Fakultät für Chemie
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Vural Bilir

aus Duisburg

Duisburg, Juni 2010

Perfluorierte Phenyl-, Phenylen- und Propinylxenon(II)-Verbindungen

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Vural Bilir

aus Duisburg

Referent:	Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn
Korreferent:	Prof. Dr. Stephan Schulz
Vorsitzender:	Prof. Dr. Torsten Schmidt
Datum der Disputation:	26.08.2010

*Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von
Oktober 2005 bis Oktober 2009
unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. H.-J. Frohn
im Fach Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
durchgeführt*

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Die verwendeten Quellen sowie die verwendeten Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Duisburg Unterschrift

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn danke ich für die interessante Aufgabenstellung und seine weit reichende Unterstützung. Seine anregenden und beratenden Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei Frau Beate Römer bedanke ich mich für die zahlreichen Aufnahmen von NMR-Spektren. Herrn Manfred Zähres möchte ich für seine stete Hilfsbereitschaft bei besonderen Problemstellungen der NMR-Spektroskopie danken.

Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Roland Boese danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Ich möchte mich bei Frau Barbara Reck für die Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten und bei Herrn Dipl.-Ing. Burkhard Hansen für die Unterstützung bei technischen Anliegen bedanken.

Den wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Karsten Koppe, Dipl.-Chem. André Wenda, Dr. Markus Egon Hirschberg, Dr. Dietmar Jansen, Dr. Peter Barthen, Prof. Vadim Viktorovich Bardin sei ebenfalls herzlich für die freundschaftliche Atmosphäre, zudem ideenreichen, wertvollen und wissenschaftlichen Diskussionen und für die stete Hilfsbereitschaft auch außerhalb der Chemie gedankt.

Ich bedanke mich bei meinen Kommilitonen, Dirk Reinartz, Stephanie Rattay, Karolin Thomas, André Brendel, Markus Neumann, Manuel Stephan, Karsten Lingen und Frederik Rütten für die schönen Momente während der Studienzeit und darüber hinaus für den nicht abbrechenden Kontakt mit vielen guten Erinnerungen.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester für ihr Vertrauen, ihre Ermutigung, finanzielle Unterstützung und am meisten für ihre Liebe, welche mich immer wieder zu höheren Zielen angetrieben hat und antreiben wird.

Man muss nicht nur mehr Ideen haben als andere, sondern auch die Fähigkeit besitzen, zu entscheiden, welche dieser Ideen gut sind.

Linus Carl Pauling

Für meine Eltern

Liste mit verwendeten Abkürzungen und Symbolen

- In alphabetischer Reihenfolge -

δ	Chemische Verschiebung
Δ	Differenz
$\delta(\text{XYZ})$	Deformationsschwingung
$\delta(\text{XYZ})_{\text{e.}}$	Deformationsschwingung in der Ebene
$\delta(\text{XYZ})_{\text{n.e.}}$	Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
ϵ	Dielektrizitätskonstante
λ	Wellenlänge
$\nu(\text{X}-\text{Y})$	Streckschwingung
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite bei NMR-Signalen
aHF	Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure
BO	Bindungsordnung
d	Tage
DCE	1,2-Dichlorethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenz Kalorimetrie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
eV	Elektronenvolt
FEP	Blockcopolymer aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen $-\text{[(CF}_2\text{CF}_2)_n\text{-(CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{))}_m\text{]}_x$
Gl.	Gleichung
h	Stunden
HF	Hartree-Fock
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol, $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$
I	Kernspin-Quantenzahl
IE	Ionisierungsenergie
J	Skalare Kopplungskonstante
Kap.	Kapitel
konz.	Konzentriert
Lit.	Literatur
min	Minuten

n.a.	Nicht angegeben
n.b.	Nicht beobachtet
NBO	Natürliche Bindungorbitale
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ø	Durchmesser
Ø_a	Außendurchmesser
Ø_i	Innendurchmesser
PCTFE	Polymer aus Chlortrifluorethylen $-\text{[CClFCF}_2\text{]}_x$
PFA	Blockcopolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluor(perfluoralkoxy)ethylen $-\text{[(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_n\text{-(CF}_2\text{CF(OR}_F\text{))}_m\text{]}_x$
PFB	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$
PFP	1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$
PP	Polypropylen
ppm	Teile pro Million
PTFE	Polytetrafluorethylen $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{]}_x$
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
SR	Standard Referenz
TFE	2,2,2-Trifluorethanol, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
TMS	Tetramethylsilan, $\text{Si(CH}_3\text{)}_4$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Wichtige Entwicklungen in der Edelgaschemie	6
1.2	Xenon–Kohlenstoff-Verbindungen	9
2	Aufgabenstellung	19
2.1	Neue Beiträge zur Pentafluorphenylxenon(II)-Chemie	19
2.2	Stabilität und Reaktivität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}][\text{BF}_4]$	20
2.3	Wege zum ersten Dioxenonium(II)-Dikation	21
3	Diskussion der Ergebnisse	23
3.1	Pentafluorphenylxenonium(II)-Salze und Pentafluorphenylxenon(II)-Molekülverbindungen	23
3.1.1	Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$	23
3.1.1.1	Thermische Stabilität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in Lösung	24
3.1.1.2	Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$	26
3.1.1.3	Reaktivität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit Silanen	27
3.1.1.3.1	Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	28
3.1.1.3.2	Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	33
3.1.1.3.3	Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	39
3.1.1.4	Charakterisierung von Pentafluorphenylxenon(II)fluorid durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	40
3.1.1.5	Bis(pentafluorphenylxenon(II))tetrafluorterephthalat	47
3.1.1.5.1	Synthese von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	48
3.1.1.5.2	Synthese von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN	50
3.1.1.5.3	Synthese von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_2Cl_2	52
3.1.1.5.4	Thermische Stabilität von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ im festen Zustand	53
3.1.1.5.5	Thermische Stabilität von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in Lösung	54
3.1.1.5.6	NMR-spektroskopische Charakteristika von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$	56
3.1.1.5.7	Raman-spektroskopische Charakteristika von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$	62
3.1.1.5.8	Charakterisierung von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	65
3.1.1.5.9	Versuch der Metathese von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ mit $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	69

3.1.5.10	Umesterung von 1,4-(C ₆ F ₅ O(O)C) ₂ C ₆ F ₄ beim Lösen in CH ₃ CN / (CF ₃) ₂ CHOH	70
3.2	Trifluorpropinylxenonium(II)-Chemie	71
3.2.1	Synthese von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄]	71
3.2.1.1	Thermische Stabilität von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄] im festen Zustand	72
3.2.1.2	Thermische Stabilität von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄] in Lösung	72
3.2.1.3	NMR- und Raman-spektroskopische Charakteristika von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄]	74
3.2.2	Reaktivität von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄] gegenüber Nukleophilen	75
3.2.2.1	Umsetzung von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄] mit der π-Base C ₆ H ₅ F	76
3.2.2.2	Umsetzung von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄] mit abgestuft harten Nukleophilen in Form von [N(CH ₃) ₄]F und [N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄][O(O)CC ₆ F ₅]	79
3.2.2.3	Die Umsetzung von [CF ₃ C≡CXe][BF ₄] mit Cd(C ₆ F ₅) ₂ : Synthese von Bis(trifluorpropinyl)xenon(II) durch Dismutierung	82
3.2.2.3.1	NMR-spektroskopische Charakteristika von (CF ₃ C≡C) ₂ Xe	85
3.2.2.3.2	Versuch der heterolytischen C–Xe-Bindungsspaltung in (CF ₃ C≡C) ₂ Xe und (C ₆ F ₅) ₂ Xe mit der Lewis-Säure BF ₃ ·NCCH ₃	86
3.3	1,4-Tetrafluorphenylenxenonium(II)-Verbindungen	88
3.3.1	Versuch der gezielten Synthese von [1,4-(Xe) ₂ C ₆ F ₄][BF ₄] ₂	88
3.3.1.1	Umsetzung von [1,4-(Xe) ₂ C ₆ F ₄] ²⁺ (im Produktgemisch) mit KI	93
3.3.2	Synthese von 1-(Xe ⁺)C ₆ F ₄ -4-(BF ₃ [−])	93
3.3.2.1	Thermische Stabilität von 1-(Xe ⁺)C ₆ F ₄ -4-(BF ₃ [−]) im festen Zustand	95
3.3.2.2	Thermische Stabilität von 1-(Xe ⁺)C ₆ F ₄ -4-(BF ₃ [−]) in Lösung	96
3.3.3	NMR- und Raman-spektroskopische Charakteristika von 1-(Xe ⁺)C ₆ F ₄ -4-(BF ₃ [−])	99
3.3.4	Reaktivität von 1-(Xe ⁺)C ₆ F ₄ -4-(BF ₃ [−]) gegenüber Nukleophilen	103
3.3.5	Umsetzung von 1-(Xe ⁺)C ₆ F ₄ -4-(BF ₃ [−]) mit XeF ₂ in aHF	105
4	Experimenteller Teil	107
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen zu Arbeitsmethoden	107
4.2	Multi-NMR-Spektroskopie	111
4.3	Raman-Spektroskopie	114
4.4	IR-Spektroskopie	115
4.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	115
4.6	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	115

4.7	Ab initio und DFT Berechnungen	116
4.8	Chemikalien: Herkunft, Reinheit und Vorbehandlung	117
4.8.1	Chemikalien aus dem Laborbestand	117
4.8.2	Chemikalien aus kommerziellen Quellen	117
4.8.3	Verwendete Lösemittel	119
4.8.4	Synthesen von Ausgangsverbindungen	120
4.8.4.1	Synthese von Pentafluorphenylboronsäure	120
4.8.4.2	Synthese von Kaliumpentafluorphenyltrifluorborat	122
4.8.4.3	Synthese von Pentafluorphenyldifluorboran	124
4.8.4.4	Synthese von Tris(pentafluorphenyl)boran	128
4.8.4.5	Synthese von Cäsiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat	131
4.8.4.6	Synthese von Tetra- <i>n</i> -butylammoniumpentafluorbenzoat	134
4.8.4.7	Synthese von Cäsiumtetrafluorterephthalat	135
4.8.4.8	Synthese von Bis(tetra- <i>n</i> -butylammonium)tetrafluorterephthalat	136
4.8.4.9	Synthese von Kaliumtrifluorpropinyltrifluorborat	139
4.8.4.10	Synthese von Trifluorpropinyldifluorboran	141
4.8.4.11	Synthese von Dikaliumtetrafluorphenylen-1,4-bis(trifluoroborat)	142
4.8.4.11.1	Protodeborierung von $K_2[1,4-(F_3B)_2C_6F_4]$ in 48% $HF_{(aq)}$	146
4.8.4.11.2	Protodeborierung von $K_2[1,4-(F_3B)_2C_6F_4]$ in aHF bei $-40\text{ }^{\circ}C$	147
4.8.4.12	Synthese von 1,4-Bis(difluorboryl)tetrafluorbenzen	147
4.9	Pentafluorphenylxenonium(II)-Salze und Pentafluorphenylxenon(II)- Molekülverbindungen	149
4.9.1	Synthese von Pentafluorphenylxenonium(II)tetrafluorborat	149
4.9.1.1	Thermische Stabilität von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ in CH_3CH_2CN -Lösung	151
4.9.1.2	Thermische Stabilität von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ in CF_3CH_2OH -Lösung	151
4.9.1.3	Thermische Stabilität von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ in $(CF_3)_2CHOH$ -Lösung	152
4.9.1.4	Umsetzung von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ mit C_6H_5F ohne Lösemittel	153
4.9.2	Synthese von Pentafluorphenylxenonium(II)tetrakis(pentafluorphenyl)borat	154
4.9.3	Synthese von Pentafluorphenylxenonium(II)tetrakis(trifluormethyl)borat	156
4.9.4	Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)fluorid in CH_2Cl_2 und Charakterisierung durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	158
4.9.5	Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)fluorid in CH_3CH_2CN	159

4.9.6	Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)chlorid in CH ₃ CN	160
4.9.6.1	Zur Reaktivität des [BF ₄] [−] -Anions mit (CH ₃) ₃ SiCl: Umsetzung von [N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄][BF ₄] mit (CH ₃) ₃ SiCl in CH ₃ CN	161
4.9.7	Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)chlorid in CH ₃ CH ₂ CN	162
4.9.8	Umsetzung von [C ₆ F ₅ Xe][BF ₄] mit (CH ₃) ₃ SiCN in CH ₃ CN	164
4.9.8.1	Zur Reaktivität des [BF ₄] [−] -Anions mit (CH ₃) ₃ SiCN: Umsetzung von [N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄][BF ₄] mit (CH ₃) ₃ SiCN in CH ₃ CN	165
4.9.8.2	Umsetzung von BF ₃ ·NCCH ₃ mit (CH ₃) ₃ SiCN in CH ₃ CN bei −40 °C	167
4.9.8.3	Umsetzung von BF ₃ ·NCCH ₃ mit (CH ₃) ₃ SiCN in CH ₃ CN bei 20 °C	168
4.9.8.4	Umsetzung von BF ₃ ·NCCH ₃ mit 0,5 (CH ₃) ₃ SiCN in CH ₃ CN bei −40 °C	170
4.9.8.4.1	Umsetzung der Reaktionslösung mit 0,5 [N(CH ₃) ₄]F	171
4.9.9	Umsetzung von [C ₆ F ₅ Xe][BF ₄] mit (CH ₃) ₃ SiCN in CH ₃ CH ₂ CN	172
4.9.10	Umsetzung von [C ₆ F ₅ Xe][BF ₄] mit (CH ₃ CH ₂) ₃ SiH in CD ₃ CN	174
4.9.11	Umsetzung von [C ₆ F ₅ Xe][BF ₄] mit (CH ₃ CH ₂) ₃ SiH in CH ₃ CH ₂ CN	175
4.9.12	Synthese von Bis(pentafluorphenyl)xenon(II) in CH ₃ CH ₂ CN	177
4.9.13	Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)pentafluorphenylbenzoat in CH ₃ CH ₂ CN	177
4.9.14	Umsetzung von [C ₆ F ₅ Xe][BF ₄] mit Cs ₂ [1,4-(O(O)C) ₂ C ₆ F ₄] in CF ₃ CH ₂ OH	178
4.9.15	Synthese von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ · 2 CH ₃ CN	179
4.9.15.1	Thermische Stabilität von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ · 2 CH ₃ CN	181
4.9.15.1.1	Umesterung von 1,4-(C ₆ F ₅ O(O)C) ₂ C ₆ F ₄ beim Lösen in CH ₃ CN / (CF ₃) ₂ CHOH	183
4.9.15.2	Thermische Stabilität von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ in CH ₃ CN	184
4.9.15.3	Versuch der Metathese bei 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ mit Cs[B(C ₆ F ₅) ₄]	185
4.9.16	Synthese von Bis(pentafluorphenyl)xenon(II))tetrafluorterephthalat	186
4.9.16.1	Thermische Stabilität von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄	188
4.9.16.2	Thermische Stabilität von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ in CF ₃ CH ₂ OH	189
4.9.16.3	Thermische Stabilität von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ in (CF ₃) ₂ CHOH	189
4.9.16.4	Thermische Stabilität von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ in (CF ₃) ₂ CHOH / CH ₃ CN (1:1)	189
4.9.16.5	Charakterisierung von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ · 4 (CF ₃) ₂ CHOH durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	190
4.9.17	Alternative Synthese von 1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ in CH ₂ Cl ₂	190

4.10	Trifluorpropinylxenon(II)-Chemie	192
4.10.1	Synthese von Trifluorpropinylxenonium(II)tetrafluoroborat	192
4.10.1.1	Thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	194
4.10.1.2	Thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$	194
4.10.1.3	Versuch der Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	195
4.10.1.4	Versuch der Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$	196
4.10.1.5	Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ohne Lösemittel	196
4.10.1.6	Versuch der Synthese von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeF}$	198
4.10.1.7	Versuch der Synthese von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$	198
4.10.2	Synthese von Bis(trifluorpropinyl)xenon(II)	199
4.10.2.1	Versuch der Umsetzung von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$	201
4.11	1,4-Tetrafluorphenylenxenon(II)-Verbindungen	201
4.11.1	Synthese von Tetrafluorphenylen-1-xenonium(II)-4-trifluoroborat	201
4.11.2	Optimierte Synthese von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	204
4.11.2.1	Thermische Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in CH_3CN	205
4.11.2.2	Thermische Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in aHF	205
4.11.2.3	Kompetitiver Vergleich der thermischen Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$	206
4.11.2.4	Umsetzung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ mit einem ca. 100-fachen Überschuss an KX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CN}$)	206
4.11.2.5	Kompetitive Umsetzung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit KCl im ca. 100-fachen Überschuss	208
4.11.2.6	Umsetzung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ mit XeF_2 in aHF	208
4.11.3	Versuch einer optimierten Synthese von $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4][\text{BF}_4]_2$ durch eine 2:1 Umsetzung von XeF_2 mit $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$	209
4.11.3.1	Umsetzung von $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ (im Produktgemisch) mit KI	210
5	Zusammenfassung	211
6	Literaturverzeichnis	215
7	Anhang	224

1 *Einleitung*

1.1 *Wichtige Entwicklungen in der Edelgaschemie*

Die Entwicklung der Edelgaschemie wird in einer Vielzahl von Übersichtsarbeiten beschrieben.^[1-23] Hier sollen wichtige Beiträge zur präparativen Chemie wiedergegeben werden. Edelgasverbindungen, welche im atomaren Maßstab durch Tieftemperatur-Matrix-Isolation, Mössbauer-Spektroskopie oder beim radioaktiven Zerfall charakterisiert wurden, werden dabei nicht berücksichtigt.

Die Edelgase Argon, Krypton und Xenon bilden bekanntermaßen Einschluss-Verbindungen (Clathrate) mit sehr schwachen Bindungen zum Beispiel mit α -Cyclodextrin, Wasser, Hydrochinon und Phenol.^[24-27] Fehlgeschlagene Experimente zur Reaktivität von Edelgasen führten zu der Annahme, dass Edelgase chemisch inert seien.^[11] Die negativen Ergebnisse bei Versuchen mit Xenon hatten das Interesse an dieser Chemie sinken lassen bis Neil Bartlett am 23. März 1962 der Durchbruch gelang. Er beschäftigte sich damals mit dem starken Oxidationsmittel PtF_6 . Unter anderem war es ihm gelungen, elementaren Sauerstoff mit Platinhexafluorid zu $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ zu oxidieren.^[28] Da die erste Ionisierungsenergie von O_2 (12,07 eV; $1165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit der von Xe (12,13 eV; $1170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) vergleichbar ist, lag es nahe, dass Xenon auch oxidiert werden könne. In einer Glas- und Quarzglas-Apparatur setzte er farbloses Xenon mit rotbraunem Platinhexafluorid um. Beide Gase reagierten spontan unter Bildung eines gelb-orange-farbenen Feststoffes, welcher zunächst als $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ beschrieben wurde.^[29] In 2000 wurde diese Reaktion von Bartlett et al. detaillierter nachuntersucht und festgestellt, dass das Produkt nicht aus simplem $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ besteht, sondern dass in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen Gemische der Zusammensetzung $\text{Xe}[(\text{PtF}_6)_x]$ ($x = 1-2$) resultierten, wobei die Bildung von $[\text{FXe}][\text{PtF}_6]$, $[\text{FXe}][\text{Pt}_2\text{F}_{11}]$ und PtF_5 nachgewiesen werden konnte.^[30]

Diese Entdeckung regte weltweit andere Forschungsgruppen an, auf anderen Wegen den Einstieg in die Edelgaschemie zu versuchen. Bereits wenige Monate später wurden von Malm et al. XeF_4 und Hoppe et al. XeF_2 synthetisiert.^[31, 32] Auch die Synthesen von XeF_6 , KrF_2 (1. IE (Kr): 14,00 eV; $1351 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und RnF_2

(1. IE (Rn): 10,75 eV; 1037 kJ·mol⁻¹) ließen nicht lange auf sich warten.^[1, 33-35] Die binären Xenonfluoride dienten nachfolgend als Startmaterialien für eine Vielzahl von Xenon-Verbindungen. Im Vergleich zu Xenon sind viel weniger Krypton(II)-Verbindungen bekannt. Die Untersuchungen an Radon wurden dadurch erschwert, dass das schwerste Edelgas in seinem langlebigsten radioaktiven Isotop eine Halbwertszeit von nur 3,8 Tagen besitzt. Im Folgenden sollen nur wesentliche Aspekte der Chemie des Xenons vorgestellt werden.

Das wichtigste Kriterium, das für die Synthese von Edelgas-Verbindungen mit anderen als Xe-F-Bindungen erfüllt sein muss, betrifft im Wesentlichen das Atom über das der Ligand an Xenon gebunden wird. Xenon muss als Element der 5. Periode die schwache Kovalenz in Bindungen zu Nichtmetallen durch eine polare Komponente verstärken. Dies kann durch Kombination von Xenon mit einem elektronegativen Bindungspartner erreicht werden oder durch einen gut polarisierbaren aber schlecht oxidierbaren Liganden. Elektronegative Bindungspartner mit (hoher) positiver Partialladung auf dem direkten Bindungspartner zu Xe wie bei CF₃ führen nicht zu stabilen Xe-Ligand-Bindungen. Die hohe Elektronenaffinität, die bereits das Xe⁺-Kation besitzt, ist verbunden mit einem hohen Oxidationspotential. Elektronegative Elemente wie Fluor, Sauerstoff oder Chlor bzw. Gruppen, welche über Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff gebunden werden, konnten bisher in Verbindungen von Xenon realisiert werden. Generell nimmt in dieser Reihenfolge die Stabilität und Anzahl der bekannten Verbindungen ab. Derzeit sind von Krypton(II) nur Bindungen zu F, O und N bekannt. In den bis heute synthetisierten Xenon-Verbindungen liegt Xenon in den Oxidationsstufen 0, +½, +II, +IV, +VI oder +VIII vor. Bei Xe⁰ handelt es sich um Komplexverbindungen mit Gold(I, II, oder III) und Quecksilber(II) als Zentralatom wie z. B. in [F₃AsAuXe][Sb₂F₁₁] und [AuXe₄][Sb₂F₁₁]₂.^[36] Xenon(+½) wurde in Form des Xe₂⁺-Kations in [Xe₂][Sb₄F₂₁] verwirklicht.^[37, 38] Es gibt sogar gute Hinweise für die Existenz von Xenon(+¼) im linearen Xe₄⁺-Kation.^[39] Bisher vermag nur Xe(II) Bindungen zu den Elementen F, O, N, C, Cl und Br auszubilden, wohingegen Bindungen von Xe(IV) auf F, O, N und C, und von Xe(VI) und Xe(VIII) auf F, O und N beschränkt sind.

Drei binäre Fluoride von Xenon sind bekannt: XeF₂, XeF₄ und XeF₆, nicht aber XeF₈. Xenondifluorid, Xenontetrafluorid und Xenonhexafluorid sind bezogen auf die Elemente thermodynamisch stabil und eignen sich als Startmaterialien für die Synthese von anderen Xenonverbindungen. Diese Xenonfluoride sind farblose

kristalline Feststoffe mit Schmelzpunkten von 140 °C (XeF₂), 114 °C (XeF₄) und 46 °C (XeF₆), welche bei 20 °C im Vakuum leicht sublimieren.^[2] Xenondifluorid ist ein symmetrisches lineares Molekül mit einem Xe–F-Abstand von 1,9773(15) Å in der Gasphase und 2,00(1) Å im Feststoff.^[40, 41] Im quadratisch planaren Xenontetrafluorid ist der Xe–F-Abstand mit 1,93487(3) bzw. 1,953(2) Å kürzer.^[42, 43] Xenonhexafluorid besitzt eine verzerrte oktaedrische Struktur im gasförmigen Zustand (Abstand Xe–F: 1,890(5) Å), welche durch das freie Elektronenpaar verursacht wird.^[44] Im Feststoff gibt es mindestens sechs Modifikationen, welche temperaturabhängig als Trimere (mit einem Monomer), Tetramere oder Hexamere kristallisieren. Die Xe–F-Abstände reichen von 1,816(3) bis zu 2,459(3) Å für verbrückende Fluoratome.^[45] Alle Xenonfluoride können durch die Reaktion von Xenon mit elementarem Fluor bei entsprechenden Stöchiometrien, Drücken und Temperaturen (300 bis 400 °C) synthetisiert werden. Xenondifluorid kann auch bei Raumtemperatur mit UV-Licht-Anregung aus den Elementen hergestellt werden.^[2] Wegen ihrer thermodynamischen Instabilität konnten die anderen Xenonhalogenide nicht synthetisiert werden.

Xenonfluoride wirken in Kombination mit starken Lewis-Säuren wie MF₅ (M = V, Nb, Ta, Ru, Os, Ir, Pt, Au, P, As, Sb, Bi, etc.) als Fluoriddonatoren (Gl. 1).^[10, 15, 46-48] Die Fluoriddonorstärke nimmt in der Reihenfolge XeF₆ > XeF₂ >> XeF₄ ab.



Mit XeF₂ im Überschuss entsteht das gewinkelte Fluorid verbrückte [(FXe)₂F]⁺-Kation, welches mit einem schwach koordinierenden Gegenion [MF₆][−] (M = V, Nb, Ta, Ru, Os, Ir, Pt, Au, P, As, Sb oder Bi) kombiniert sein muss.^[7, 10, 49] Xenondifluorid ist ein deutlich besserer Fluoriddonor als XeF₄ und reagiert selbst mit den mäßigstarken Fluoridakzeptoren MoF₆, WF₆, MoOF₄, WOF₄ und CrF₄.^[50-52]

Xenontetrafluorid wirkt nur in Reaktionen mit stärksten Lewis-Säuren wie SbF₅, BiF₅ und AsF₅ als Fluoriddonor unter Bildung von [XeF₃][SbF₆], [XeF₃][Sb₂F₁₁], [XeF₃][BiF₆], [XeF₃][Bi₂F₁₁] und [XeF₃][AsF₆], wobei das letztgenannte Salz schon bei relativ tiefen Temperaturen (−78 °C) in XeF₄ und AsF₅ zerfällt.^[46, 53-56]

Unter den binären Xenonfluoriden ist XeF₆ der beste Fluoriddonor. Im Vergleich zu XeF₂ reagiert XeF₆ auch mit schwächeren Lewis-Säuren zu Salzen mit dem [XeF₅]⁺ oder [(XeF₅)₂F]⁺ Kation.^[10, 57, 58]

Auch wurden die Fluoridakzeptoreigenschaften der Xenonfluoride untersucht. Die Fluoridakzeptorstärke nimmt in der Reihenfolge $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_4 \gg \text{XeF}_2$ ab.

Xenondifluorid ist ein so schwacher Fluoridakzeptor, dass weder Salze mit dem $[\text{XeF}_3]^-$ Anion isoliert noch $[\text{XeF}_3]^-$ in Lösung nachgewiesen werden konnten. Jedoch wurde NMR-spektroskopisch der ^{19}F - ^{19}F -Fluorid austausch (2D-EXSY Experiment) in XeF_2 durch die Reaktion mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in wasser- und HF-freiem CH_3CN nachgewiesen. Als Intermediat wurde $[\text{XeF}_3]^-$ postuliert.^[59]

Xenontetrafluorid hingegen zeigt eine schwache Fluoridaffinität und bildete mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in CH_3CN oder MF (M = Na, K, Cs und Rb) in der Schmelze erste Beispiele eines pentagonal planaren Anions $[\text{XeF}_5]^-$.^[60]

Xenonhexafluorid besitzt neben der höchsten Fluoriddonorfähigkeit auch die beste Akzeptoreigenschaft. Es konnten bei Umsätzen von XeF_6 mit Fluoridquellen nicht nur Salze des Typs $\text{M}[\text{XeF}_7]$ (M = Cs, Rb, $[\text{NF}_4]$ und $[\text{NO}_2]$), sondern auch $\text{M}_2[\text{XeF}_8]$ (M = Cs, Rb, $[\text{NF}_4]$ und $[\text{NO}]$) isoliert werden. Ferner wurden durch die Reaktion von XeF_6 mit NO_2F oder NOF auch die entsprechenden Salze mit dem zweikernigen Anion $[\text{Xe}_2\text{F}_{13}]^-$ synthetisiert.^[61-65]

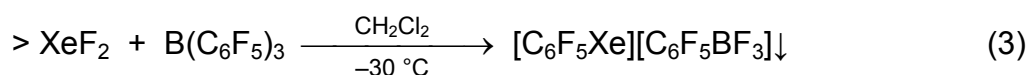
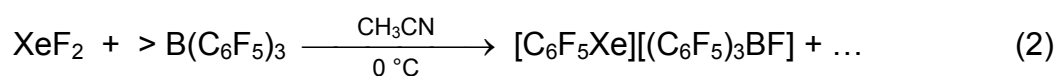
Da Xenondifluorid auch als Lewis-Base, wie z. B. mit $[\text{FXe}]^+$ unter $[(\text{FXe})_2\text{F}]^+$ -Bildung, reagieren kann, stellte sich die Frage, ob auch deutlich schwächer elektrophile Kationen als $[\text{FXe}]^+$ von XeF_2 koordiniert werden können. Die erste Komplexverbindung mit XeF_2 als Ligand wurde in Form des Silbersalzes $[\text{Ag}(\text{XeF}_2)_2][\text{AsF}_6]$ aus aHF isoliert. Bei dieser Komplexbildung müssen sowohl das Lösemittel als auch das Anion schwächer koordinieren als die schon schwache Fluorid-Base XeF_2 selbst.^[66] In den letzten Jahren wurden viele Verbindungen des Typs $[\text{M}_x(\text{XeF}_2)_n](\text{EF}_6)_y$ (M = Ag, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Pb, Sr, Cd, Ca, Mg, Ba; x = 1-5; E = As, Sb, Bi; y = 1-3) synthetisiert. Dabei wurden $\text{M}_x[(\text{EF}_6)_y]$ Salze mit XeF_2 in verschiedenen Stöchiometrien in aHF umgesetzt und ein Großteil der isolierten Salze Röntgenstruktur-analytisch charakterisiert.^[67-79]

1.2 Xenon–Kohlenstoff-Verbindungen

In drei Übersichtsarbeiten wird der jeweilige Kenntnisstand zur Xenon-Kohlenstoff-Chemie beschrieben.^[12, 16, 19, 23]

Als erste Xe(II)–C-Verbindung wurde Bis(trifluormethyl)xenon(II), (CF₃)₂Xe, 1979 von Lagow et al. publiziert.^[80] Das bei der Reaktion von XeF₂ mit Trifluormethylradikalen im Plasma entstandene Produkt wurde als weißer wachsartiger Feststoff mit einer Halbwertszeit von einer halben Stunde bei Raumtemperatur beschrieben. Das Produkt konnte jedoch weder durch physikalische noch spektroskopische Daten eindeutig charakterisiert, noch von anderen Arbeitsgruppen reproduziert werden.^[81] Ab initio Berechnungen und das plausible Argument, dass die hohen positiven Partialladungen auf Xe(II) und den C-Atomen der CF₃-Gruppen gegen stabile Xe–C-Bindungen sprechen, untermauern den Zweifel an der Existenz von (CF₃)₂Xe.

Der Durchbruch gelang 1989 unabhängig voneinander in zwei Arbeitskreisen, Naumann und Frohn, als sie Salze des Pentafluorphenylxenonium(II)-Kations [C₆F₅Xe]⁺ synthetisierten und zweifelsfrei charakterisierten.^[82, 83] Während Naumann et al. das gebildete Salz neben einigen Nebenprodukten nur NMR-spektroskopisch nachwies, konnten Frohn et al. darüber hinaus farblose Kristalle mit einer Ausbeute von etwa 40% isolieren. Bei Naumann erfolgte die Reaktion von Xenondifluorid mit einem Überschuss an Tris(pentafluorphenyl)boran im basischen Lösemittel Acetonitril bei 0 °C zu [C₆F₅Xe][(C₆F₅)₃BF] (Gl. 2). Frohn et al. setzten hingegen XeF₂ im Überschuss mit B(C₆F₅)₃ im schwach koordinierenden Lösemittel CH₂Cl₂ bei –30 °C zu [C₆F₅Xe][C₆F₅BF₃] um (Gl. 3). Aufgrund des stark elektrophilen Charakters des Pentafluorphenylxenonium(II)-Kations in Kombination mit nukleophilen Stellen im Anion kann das Bor-gebundene *ipso*-C-Atom beider Anionen [(C₆F₅)₃BF][–] und [C₆F₅BF₃][–] angegriffen werden. Beide Salze sind bei 20 °C thermisch instabil.



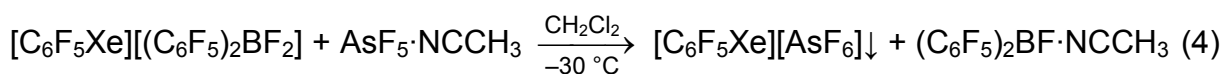
Der röntgenstrukturanalytische Nachweis der Xe–C-Bindung erfolgte an [C₆F₅Xe⋯NCCH₃][(C₆F₅)₂BF₂]. Das Salz resultierte aus der Tieftemperaturumsetzung von XeF₂ mit B(C₆F₅)₃ (2:1) in dem schwach koordinierenden Lösemittel CH₂Cl₂ nach Kristallisation aus CH₃CN bei tiefen Temperaturen. In [C₆F₅Xe⋯NCCH₃][(C₆F₅)₂BF₂] ist das neutrale Nukleophil CH₃CN über das N-Atom am positiv geladenen Xenonatom koordiniert (Abstand Xe⋯N: 2,681(8) Å; Winkel C–Xe–N: 174,5(3)°). Somit existieren zwischen dem elektrophilen Kation und Anion keine signifikanten

Fluorbrücken (kürzester intermolekularer Abstand Xe...F: 3,135(5) Å). Der kurze Xe–C-Abstand von 2,092(8) Å ist ein Beleg für eine kovalente Xe–C-Bindung und entspricht der 2Z-2E-I–C-Bindungslänge von 2,077(4) Å im isoelektronischen C₆F₅I.^[84, 85]

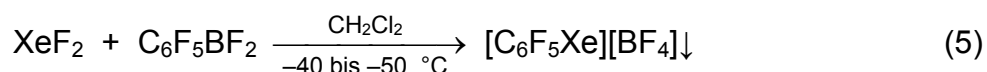
Um eine organische Gruppe nukleophil auf Xenon zu übertragen, ist es notwendig die Elektrophilie von XeF₂ zu erhöhen. Durch geeignete Lewis-Säuren, wie Organoborane, kann eine der beiden Xe–F Bindungen geschwächt werden und die Elektrophilie von Xe erhöht werden, sodass die Xenodeborierung (F–Organyl-Substitution an XeF₂) stattfindet.

Bis heute wurden viele weitere Arylxenonium(II)-Salze synthetisiert, in welchen die Aryl-Gruppe (2-FC₆H₄^[86], 3-XC₆H₄ {X = F^[87], NO₂^[88], CF₃^[87, 89]}, 4-XC₆H₄ {X = F^[86, 87, 89], Cl^[90], CF₃^[87]}, 2,4-F₂C₆H₃^[88], 2-(CF₃)-4-FC₆H₃^[88], 2-F-5-(CF₃)C₆H₃^[88], 2-F-5-(NO₂)C₆H₃^[88, 90], 2,6-F₂C₆H₃^[86, 91], 2,6-Cl₂C₆H₃^[90], 3,5-X₂C₆H₃ {X = F^[92], NO₂^[88], CF₃^[88]}, 3-F-5-(CF₃)C₆H₃^[88], 2,4,6-F₃C₆H₂^[88, 93], 2,4,6-Cl₃C₆H₂^[90], 3,4,5-F₃C₆H₂^[92] und 2,3,4,5-F₄C₆H^[92]) neben Wasserstoff immer elektronenziehende Substituenten wie F, Cl, CF₃ und NO₂ enthält. Aus den thermischen Stabilitäten dieser Salze folgt, dass stark elektronenziehende Substituenten in *ortho*-Position sich positiv auf die thermische Stabilität solcher Salze auswirken.

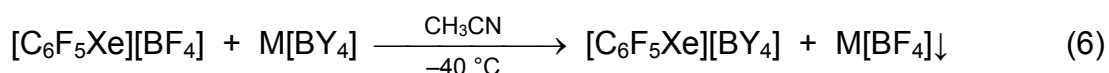
Die Synthese eines bei ≥ 20 °C stabilen Salzes wurde durch die Metathese von [C₆F₅Xe][(C₆F₅)₂BF₂] mit AsF₅·NCCH₃ in CH₂Cl₂ bei –30 °C zu [C₆F₅Xe][AsF₆] realisiert (Gl. 4). Dieses Salz schmilzt bei 109,8 °C und ist selbst bei 125 °C als hochviskose Schmelze langzeitstabil. Der Zersetzungspunkt liegt bei 159,2 °C.^[94, 95]



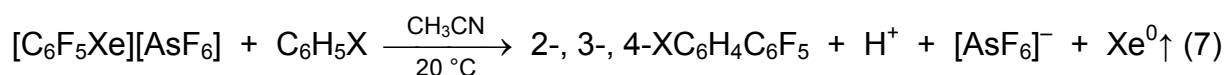
Eine direkte und einfache Synthese eines sehr reinen [C₆F₅Xe]⁺-Salzes gelang Frohn et al. 1999 durch die Umsetzung von stöchiometrischen Mengen XeF₂ mit C₆F₅BF₂ im schwach koordinierenden Lösemittel CH₂Cl₂ bei Temperaturen zwischen –40 und –50 °C.^[92] Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Ausfällung des gelben unlöslichen [C₆F₅Xe][BF₄] (Gl. 5). Dieses Salz zeigt vergleichbare thermische Stabilitäten zu [C₆F₅Xe][AsF₆]. Es schmilzt bei 79,5 °C und zersetzt sich erst bei 156,6 °C.^[95]



In 2007 wurden von Frohn und Schrobilgen et al. durch Metathesereaktionen von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{M}[\text{BY}_4]$ ($\text{M} = \text{K}$ oder Cs ; $\text{Y} = \text{CN}$, CF_3 , C_6F_5 oder OTeF_5) in CH_3CN eine Serie von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Salzen mit schwach koordinierenden Anionen $[\text{BY}_4]^-$ synthetisiert. Durch die Unlöslichkeit von $\text{M}[\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{K}$ oder Cs) in CH_3CN bei -40°C konnten die Zielverbindungen in hohen Reinheiten und Ausbeuten isoliert werden (Gl. 6). Dabei sind die Verbindungen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BY}_4]$ ($\text{Y} = \text{CF}_3$, C_6F_5 oder OTeF_5) sogar in schwach koordinierenden Lösemitteln wie z. B. CH_2Cl_2 , PFB, DCE und SO_2ClF löslich. Diese Salze zeigen jedoch geringere thermische Stabilitäten im Feststoff oder gelöst in CH_3CN im Vergleich zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Salzen mit den Gegenionen $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Sie wurden NMR- und Raman-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.^[95-98]



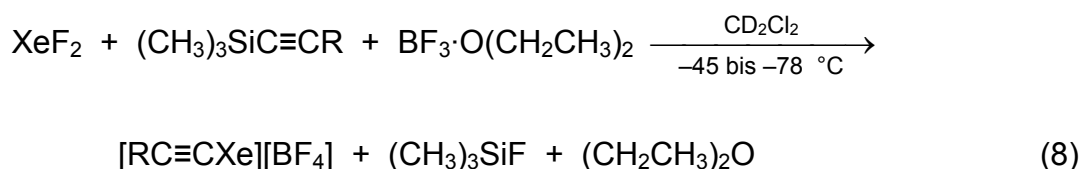
Derartige Arylxenonium(II)-Salze können mit Aromaten reagieren. Bereits in einer frühen Studie (1993) von Frohn et al. war die Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit den Benzen-Derivaten $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3$, F , CF_3 , NO_2 und CN) in CH_3CN bei 20°C untersucht worden. Dabei resultierten Gemische von isomeren polyfluorierten Biphenylen 2-, 3- und 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$ (Gl. 7). Diese Ergebnisse ließen auf eine elektrophile radikalische Pentafluorphenylierung der Phenyl-Gruppe schließen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm mit stärker elektronenziehenden Substituenten X ab. Elektronenarme Pentafluorbenzene $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}$, F , I , CN oder $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) wurden unter den gleichen Konditionen von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ nicht attackiert.^[99] Die Einflüsse von Fluorid oder Wasser auf die Umsetzung der Salze $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{AsF}_6$, BF_4 , $\text{B}(\text{CN})_4$, $\text{B}(\text{CF}_3)_4$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ und $\text{B}(\text{OTeF}_5)_4$) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in den Lösemitteln CH_3CN und CH_2Cl_2 wurden untersucht.^[95]



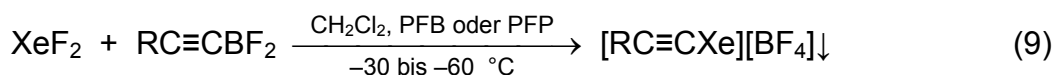
1995 wurde gezeigt, dass $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit den Halogeniden X^- ($\text{X} = \text{I}$, Br und Cl) zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ reagiert. Bei der Umsetzung mit Fluorid in CH_3CN wurden $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beobachtet.^[100]

Ein erster Reaktionsweg zu Alkynylxenonium(II)-Verbindungen wurde 1992 von Zhdankin et al. veröffentlicht. Sie setzten XeF_2 in Gegenwart von $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

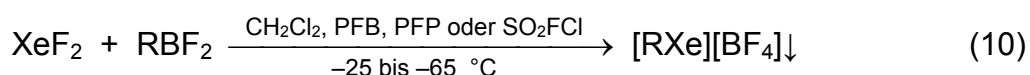
zum einen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) (Gl. 8) und zum anderen mit $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CBF}_3]$ um. Die resultierenden $[\text{RC}\equiv\text{CXe}]^+$ -Salze wurden NMR-spektroskopisch teilcharakterisiert, konnten aber wegen ihrer thermischen Instabilität nicht isoliert werden.^[101]



Die erste fluorierte Alkynylxenonium(II)-Verbindung $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ wurde 2003 von Frohn und Bardin durch die Reaktion von XeF_2 mit $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_2$ in PFP bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert und mit einer Ausbeute von 57% isoliert. Dieses Salz zeigte gegenüber den Produkten von Zhdankin eine außergewöhnliche Stabilität. Es konnte sowohl als Feststoff als auch gelöst in aHF mehrere Stunden bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ ohne signifikante Zersetzung gelagert werden.^[102] Mit der gleichen Methode wurden anschließend weitere Alkynylxenonium(II)-Verbindungen $[\text{RC}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}$, C_6F_5) dargestellt (Gl. 9).^[103]

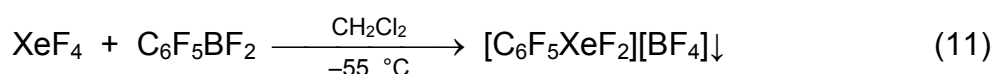


1993 wurde eine weitere Klasse von Xe–C-Verbindungen erschlossen, als $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ in wasserfreier HF mit XeF_2 zu den ersten Cycloalkenylxenonium(II)-Verbindungen $[2,3,3,4,5,6,6\text{-C}_6\text{F}_7\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ und $[2,3,3,4,4,5,5,6,6\text{-C}_6\text{F}_9\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ reagierte.^[104] Ein allgemeiner Zugang zu Alkenylxenonium(II)-Verbindungen durch Xenodeborierung wurde 1999 aufgezeigt. Frohn und Bardin berichteten über eine breit anwendbare Route zu Organodifluorboranen RBF_2 ($\text{R} = \text{CF}_2=\text{CX}$ $\{\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3\}$, $\text{CFX}=\text{CF}$ $\{\text{X} = \text{H} (\text{E}), \text{Cl} (\text{E}+\text{Z}), \text{CF}_3 (\text{Z}), n\text{-C}_2\text{F}_5 (\text{Z}) \text{ und } n\text{-C}_4\text{F}_9 (\text{E}+\text{Z})\}$) (Gl. 10).^[105-108]



Es sind bisher nur zwei Xenon–Kohlenstoff-Verbindungen bekannt, in denen Xenon eine höhere Oxidationsstufe als +II besitzt. Der erste Zugang zu Difluor(pentafluorphenyl)xenonium(IV)tetrafluoroborat $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ wurde 2000

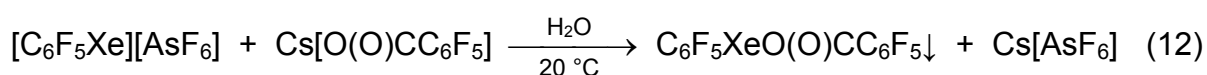
von Frohn und Zemva et al. ermöglicht.^[109] Dabei wurden stöchiometrische Mengen von XeF_4 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ in CH_2Cl_2 bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und das gelbe unlösliche $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ isoliert (Gl. 11). Diese Verbindung erwies sich als schocksensitiv und zersetzte sich explosionsartig, wenn sie auf höhere Temperaturen als $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurde. Ihre Reaktivität als Fluorierungsmittel wurde exemplarisch aufgezeigt. Später wurde $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ auch Raman- und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.^[97]



Schrobilgen et. al beobachteten ebenfalls $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2]^+$ als sie XeF_6 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ in SO_2ClF bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ umsetzten. Eine $\text{Xe(VI)}-\text{C}$ Spezies wurde jedoch nicht detektiert und ist bis heute nicht bekannt.^[17, 110]

Naumann et al. entdeckten einen alternativen Syntheseweg zu einer $\text{Xe(IV)}-\text{C}$ -Bindung, indem sie XeF_4 mit Cyanid umsetzten und zum pentagonal planaren Anion $[\text{XeF}_4\text{CN}]^-$ gelangten.^[17, 111]

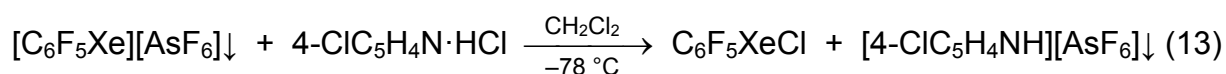
Im Vergleich zu den kationischen Xenonium-Salzen gibt es deutlich weniger Beispiele für molekulare $\text{Xe(II)}-\text{C}$ -Verbindungen. Das erste neutrale Molekül wurde 1993 mit der Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)CC}_6\text{F}_5$ verwirklicht. Dabei setzten Frohn et al. $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit $\text{Cs}[\text{O(O)CC}_6\text{F}_5]$ in H_2O bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ um (Gl. 12). Das Produkt fiel dabei als weißer Feststoff aus und konnte ohne signifikanten Zerfall isoliert werden. Nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 konnten die Bindungsverhältnisse durch die Molekülstruktur bestätigt werden. Verglichen mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ ist der $\text{Xe}-\text{C}$ -Abstand in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)CC}_6\text{F}_5$ mit $2,122(4)\text{ \AA}$ länger als im Kation $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ ($2,082(5)\text{ \AA}$).^[96] Die Pentafluorbenzoat-Gruppe ist über ein Sauerstoff an Xenon gebunden (Winkel $\text{C}-\text{Xe}-\text{O}$: $178,1(1)^\circ$), wobei der $\text{Xe}-\text{O}$ -Abstand $2,367(3)\text{ \AA}$ beträgt.^[94, 112]



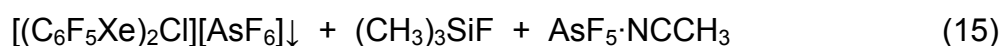
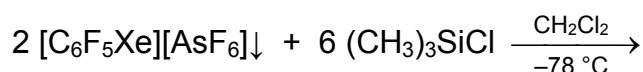
Ein weiteres Beispiel einer molekularen Verbindung mit einer $\text{C}-\text{Xe}-\text{O}$ -Bindungstriade wurde 2006 mit der Synthese von $2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeO(O)CCF}_3$ von Naumann et al. publiziert.^[113]

Der Weg zu Pentafluorphenylxenon(II)chlorid, $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, mit der ersten $\text{Xe}-\text{Cl}$ -Bindung wurde 1999 von Frohn et al. durch die Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit

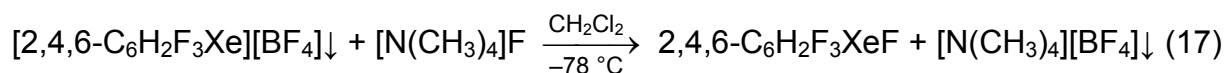
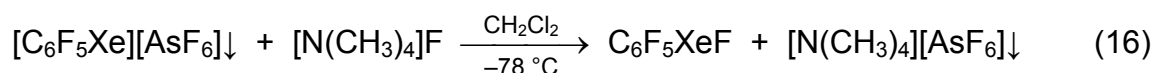
4-ClC₅H₄N·HCl in CH₂Cl₂ bei –78 °C mit einer Ausbeute von 85% ermöglicht (Gl. 13).^[114]



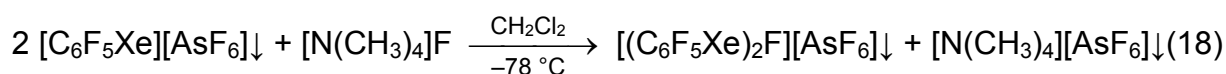
In derselben Publikation wird die Umsetzung von [C₆F₅Xe][AsF₆] mit einem dreifachen Überschuss an (CH₃)₃SiCl (Gl. 14) in Abwesenheit von CH₃CN oder äquivalenten Mengen von (CH₃)₃SiCl in Gegenwart von CH₃CN (Gl. 15) in CH₂Cl₂ bei –78 °C beschrieben. Beide Reaktionen führten zu dem gewinkelten durch Chlorid verbrückten [(C₆F₅Xe)₂Cl]⁺-Kation, welches ebenfalls kovalente Xe–Cl-Bindungen aufweist. Die Kristallstruktur von [(C₆F₅Xe)₂Cl][AsF₆]·CH₂Cl₂ zeigt Xe–Cl- bzw. Xe–C-Abstände von 2,784(2) und 2,847(2) Å bzw. 2,111(9) und 2,119(9) Å. Der Winkel Xe–Cl–Xe beträgt 116,96(8)°. ^[114]



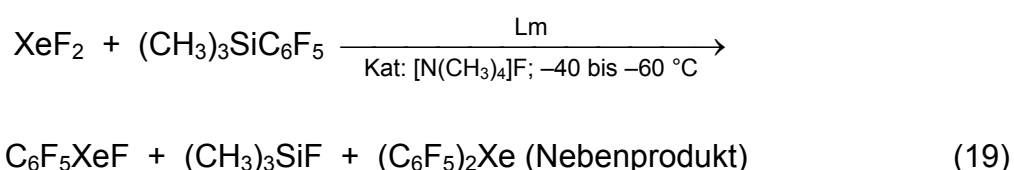
Die Darstellungen weiterer molekularer Arylxenon(II)-Verbindungen wie C₆F₅XeF und 2,4,6-C₆H₂F₃XeF erfolgten in 2000 bzw. 2004 von Frohn et al. ausgehend von den korrespondierenden Salzen [C₆F₅Xe][AsF₆] (Gl. 16) und [2,4,6-C₆H₂F₃Xe][BF₄] (Gl. 17) durch die Reaktion mit „nacktem Fluorid“ [N(CH₃)₄]F in CH₂Cl₂ bei –78 °C. Der isolierte Feststoff C₆F₅XeF zersetzte sich innerhalb von 4 h bei 20 °C vollständig. ^[115, 116]



Wenn $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ im zweifachen Überschuss eingesetzt wurde, führte dies zu einem Salz mit dem durch Fluorid verbrückten $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{F}]^+$ -Kation (Gl. 18).^[115]



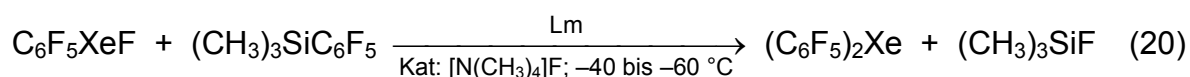
Naumann et al. beobachteten $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ zeitgleich als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ in Gegenwart von katalytischen Mengen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ oder CH_2Cl_2 bei -40 bzw. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Gl. 19).^[117]



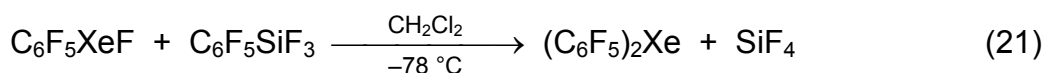
Lm = CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ oder CH_2Cl_2

Sie synthetisierten und isolierten analog zu der von Frohn et al. beschriebenen Methode $2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeF}$ aus $[2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{Xe}][\text{BF}_4]$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ (Gl. 17). Festes $2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeF}$ zersetzte sich innerhalb von 30 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig.^[113]

Nach den Synthesen der ersten Organoxenon(II)fluoride wurde von beiden Arbeitskreisen gezeigt, dass diese nützliche Startmaterialien für die Einführung einer zweiten Organo-Gruppe sind. Naumann et al. konnten das bei der Reaktion von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ intermediär entstandene $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ (Gl. 19) mit einem weiteren Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ umsetzen (Gl. 20).^[117] Vier Jahre danach wurde eine Synthese mit dem stärker Lewis-sauren Silan $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ in Abwesenheit von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ erfolgreich von Frohn et al. durchgeführt (Gl. 21).^[116]

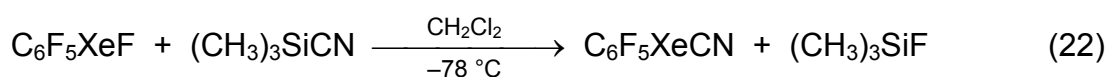


Lm = CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ oder CH_2Cl_2

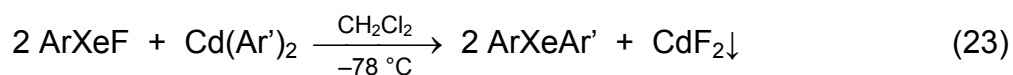


Bei der 2:1 Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ und $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ebenfalls die Diorganoxenon(II)-Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ dargestellt (Gl. 23).^[115] Dieses

Molekül mit einer symmetrischen C–Xe–C-Einheit wurde zunächst NMR-spektroskopisch charakterisiert. Später erhielten Naumann et al. Strukturdaten aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen. Die Xe–C-Bindungsabstände sind im Vergleich zu den kationischen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Verbindungen mit 2.394(9) und 2.35(1) Å deutlich länger.^[118] Aufgrund der schwächeren Xe–C-Bindungen war das Molekül $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ thermisch instabiler als $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Salze und zerfiel schon innerhalb einer Stunde bei 20 °C vollständig. Bei mechanischen Erschütterungen zersetzte es sich sogar explosionsartig. Gleichzeitig mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ wurde von Frohn et al. die Synthese der ersten Xe–CN-Verbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$ durch die Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{13}\text{CN}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}^{15}\text{N}$ in CH_2Cl_2 bei –78 °C ohne Zusatz von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ veröffentlicht (Gl. 22). Bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^{13}\text{CN}$ wurde die größte skalare Kopplung von Xenon zu Kohlenstoff mit $^1J(\text{NC-Xe}) = 1060$ Hz beobachtet. Die Kopplungskonstante von Xenon zu Stickstoff in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeC}^{15}\text{N}$ wurde mit $^2J(\text{NC-Xe}) = 22$ Hz ermittelt.^[115]



Erst vor kurzem wurden weitere symmetrische und auch asymmetrische Diorganoxenon(II)-Verbindungen synthetisiert. Dabei wurden entweder Arylxenon(II)-fluoride ArXeF ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$) mit $\text{Cd}(\text{Ar}')_2$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$) (Gl. 23) oder ArXeF ($\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$) (Gl. 24) als Arylierungsreagenzien in CH_2Cl_2 bei –78 °C zu ArXeAr' umgesetzt. Bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)$ war wegen der geringeren Lewis-Acidität des Silans eine Temperatur von –30 °C und eine deutlich längere Reaktionszeit notwendig.^[113, 116]

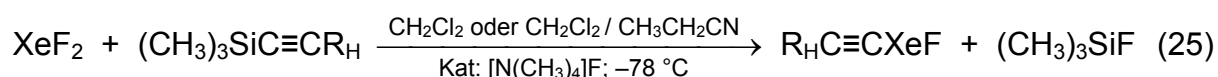


Beide Synthesestrategien waren bereits angewendet worden, um die ersten Arylxenon(II)alkyl- bzw. Arylxenon(II)alkenyl-Verbindungen mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCF}_3$ bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCF=CF}_2$ zu synthetisieren. Sie waren in diesen Fällen aber nicht erfolgreich. Neben der Bildung von CdF_2 bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ wurden die

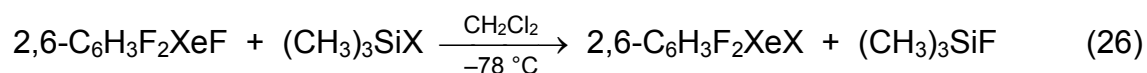
Zersetzungsprodukte $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$, CF_3H , CF_3Cl , $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ bzw. $\text{CF}_2=\text{CHF}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beobachtet. Die Produktpalette stützt die Vermutung, dass die gewünschten Verbindungen nur als kurzlebige Intermediate auftraten.^[116]

2004 nutzten Naumann et al. die Umsetzung von XeF_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CR}_\text{H}$ ($\text{R}_\text{H} = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5) in Gegenwart von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in CH_2Cl_2 oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -78°C zur erfolgreichen Synthese erster Alkinylxenon(II)fluoride $\text{R}_\text{H}\text{C}\equiv\text{CXeF}$, welche aber wegen ihrer thermischen Instabilität nicht isoliert werden konnten (Gl. 25).^[119] Bis heute sind diese Alkynyl-Verbindungen die einzigen Organoxenon(II)-fluoride mit einer acyclischen Organo-Gruppe.

Nach heutigem Kenntnisstand sind keine Alkenylxenon(II)fluoride bekannt. Auch gibt es keine Berichte über erfolgreiche Synthesen von Organoalkenylxenon(II)- $\text{RXeC}=\text{CR}'$ oder Organoalkinylxenon(II)-Verbindungen $\text{RXeC}\equiv\text{CR}'$.



Naumann et al. berichteten über Beispiele für molekulare Organoxenon(II)halogenide und -pseudohalogenide $2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{NCO}$), erhalten durch die Reaktion von $2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ in CH_2Cl_2 bei -78°C (Gl. 26).^[113]



Mit $2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeBr}$ wurde sogar die erste Verbindung mit einer Xe–Br-Bindung vorgestellt, welche jedoch nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Dieser Überblick über die Xenon-Kohlenstoff-Chemie zeigt die relativ große Vielfalt der noch jungen Richtung.

2 Aufgabenstellung

Wie aus der Einleitung zu entnehmen ist, sind bis heute bereits eine Vielzahl von Organoxenon(II)-Verbindungen bekannt. Es konnten sowohl kationische als auch molekulare Arylxenon(II)-, Alkenylxenon(II)- und Alkinyloxenon(II)-Verbindungen synthetisiert, isoliert und auch teils strukturell charakterisiert werden. Seit der Entdeckung des $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kations 1989 mit der ersten Xe–C-Bindung konnte immer wieder gezeigt werden, dass die Organoxenon(II)-Chemie neue Erkenntnisse zu bieten vermag und ihre Grenzen noch nicht erreicht sind. Mit dieser Arbeit sollte sowohl die Erschließung neuer Verbindungsklassen systematisch untersucht als auch offene Fragen geklärt und alternative Synthesewege zu bekannten Xe–C-Verbindungen aufgezeigt werden. Die neuen bzw. neuartigen Verbindungen sollten, wenn möglich, auf ihre thermischen Eigenschaften in Lösung und im festen Zustand hin untersucht und durch NMR- und Raman-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse umfassend charakterisiert werden.

2.1 Neue Beiträge zur Pentafluorphenylxenon(II)-Chemie

Das Molekül $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ wurde 1993 durch die Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit $\text{Cs}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5]$ in H_2O bei 20 °C synthetisiert. Das Produkt fiel dabei quantitativ als weißer Feststoff aus und konnte ohne signifikanten Zerfall isoliert werden.^[112, 120]

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit bestand darin ein erstes Molekül mit zwei hypervalenten C–Xe–Y-Fragmenten zu realisieren. Dazu wurde das Zielmolekül 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ mit zwei C–Xe–O-Bindungstriaden ausgewählt. Dieses Molekül sollte dabei durch Umsetzung des difunktionellen Nukleophils $[\text{1,4-(O}_2\text{C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ mit zwei Äquivalenten des elektrophilen Kations $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ resultieren. Das Produkt wäre zudem das erste Beispiel für eine Verbindung mit zwei Xe(II)-Atomen, welche an ein difunktionelles Nukleophil gebunden sind.

Bisher wurden Arylxenon(II)fluoride ArXeF ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ oder 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$) erfolgreich mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , NCO , CN , $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$, OSO_2CF_3 , C_6F_5 , 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$) im schwach koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 unter Substitution von F

gegen X in schneller Reaktion zu den korrespondierenden ArXeX Molekülen umgesetzt.^[113, 115, 116, 121] Über direkte Umsetzungen von $[\text{ArXe}]^+$ -Salzen mit entsprechenden Silanen $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ist wenig bekannt.^[114, 122, 123] Es sollte die Reaktivität des Salzes $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in koordinierenden Lösemitteln wie CH_3CN , CD_3CN und/oder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ untersucht werden.

Aus der Klasse der Organoxenon(II)halogenide bzw. -pseudohalogenide sind nur vier Vertreter als Feststoffe isoliert worden: $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{XeF}$ und $2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeF}$. Alle sind intrinsisch instabil und konnten strukturell noch nicht charakterisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Kristallisationsversuche an $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ in CH_2Cl_2 bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Unabhängig vom Strukturaspekt sollte das Ziel verfolgt werden einen alternativen, wesentlich schnelleren Zugang zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ zu finden. Bisher konnte $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ in CH_2Cl_2 durch die heterogene Reaktion von unlöslichem $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit mäßig löslichem $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ bei -78°C erst nach zwei Tagen erhalten werden. Die Synthese war wegen der langen Reaktionszeit mit der Bildung von etwa 30% Zersetzungsprodukten verbunden. Für die Alternativsynthese kam als Lösemittel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ in Betracht, da bei -78°C beide Startmaterialien prinzipiell löslich sind und damit homogene Reaktionsbedingungen garantiert werden können.

2.2 Stabilität und Reaktivität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$

Es sind einige Beispiele von Organoethinylxenon(II)-Verbindungen bekannt, $[\text{R}_\text{H}\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ ($\text{R}_\text{H} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$)^[101, 103], $[\text{R}_\text{F}\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ ($\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$, $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}$, C_6F_5)^[102, 103] und $\text{R}_\text{H}\text{C}\equiv\text{CXeF}$ ($\text{R}_\text{H} = \text{CH}_3$, C_4H_9 , C_6H_5)^[119]. In der Gruppe der perfluorierten Organoethinylxenonium(II)-Salze hatte sich $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ als die Stabilste erwiesen.^[102] Ein weiteres Kapitel dieser Arbeit widmete sich der Chemie dieser Verbindung. Dabei bestand das Ziel darin, die Umsetzung dieses Salzes mit Nukleophilen zu untersuchen, um so auch die erste molekulare Perfluoralkinylxenon(II)-Verbindung zu erhalten. Dazu musste jedoch vorher ein geeignetes Lösemittel für $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ und die nukleophilen Reagenzien, wie z. B.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$, gefunden werden. Da sich $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ z. B. im koordinierenden Lösemittel CH_3CN bereits bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ spontan unter Bildung eines schwarzen Polymers zersetzte, war die Auswahlliste möglicher Lösemittel stark eingeschränkt.

2.3 *Wege zum ersten Dioxenonium(II)-Dikation*

Die Pentafluorphenyl-Gruppe hat sich in der Organoxenon(II)-Chemie als eine besonders stabilisierende Einheit für die Xe–C-Bindung bewährt. Vor allem besitzt das $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation in seinen Salzen mit schwach koordinierenden Anionen, wie z. B. $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ eine bemerkenswert hohe thermische Stabilität. Bisher ist hingegen noch keine Arylxenon-Verbindung bekannt, in welcher zwei Xenonatome an dieselbe Aryl-Gruppe gebunden sind. Wege der Realisierbarkeit für diese sehr interessante Verbindungsklasse sollten in dieser Arbeit untersucht werden. Die Aussichten auf Erfolg konnten nicht abgeschätzt werden. Um hohe Erfolgschancen zu haben, wurde die Auswahl des Untersuchungsgegenstandes für ein Dioxenonium-Kation eng an das stabile Monoxenonium-Kation $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ angelehnt und ein schwach koordinierendes Anion wie z. B. $[\text{BF}_4]^-$ als Gegenion vorgesehen. Angestrebt wurde das $[\text{BF}_4]^-$ -Salz des $[1,4\text{-(Xe)}_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ -Kations. Das *para*-Isomer verspricht im Vergleich zu den beiden anderen Isomeren eine höhere Stabilität, da jeweils zwei *ortho*-F-Atome durch p-p- π -Rückbindungen dem π -System Ladung zurückführen können. Diese Ladung kann durch die polarisierende Wirkung der beiden Xe^+ -Substituenten auf die *ipso*-C-Atome C^1 und C^4 verlagert werden und letztendlich der elektrostatischen Verstärkung der kovalenten C–Xe-Bindung zu Gute kommen. Da der Zugang zu Arylxenonium(II)-Verbindungen durch Xenodeborierung schon oft mit Erfolg durchgeführt wurde, sollte diese Methode auch für die Synthese von $[1,4\text{-(Xe)}_2\text{C}_6\text{F}_4][\text{BF}_4]_2$ genutzt werden können. Zunächst sollte deshalb ein Syntheseweg zum unbekannten Diboran $1,4\text{-(BF}_2)_2\text{C}_6\text{F}_4$ entwickelt und dieses mit zwei Äquivalenten XeF_2 umgesetzt werden. Als Lösemittel sollte PFP statt CH_2Cl_2 eingesetzt werden, da dieses stabiler gegenüber starken Lewis-Säuren und Oxidation ist. Denn es war bekannt, dass bei Umsetzungen von XeF_2 mit stärker Lewis-aciden Difluoroboranen als $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ in CH_2Cl_2 geringere Ausbeuten erzielt wurden, da mit stärkerer Polarisierung von XeF_2 zunehmend das Lösemittel CH_2Cl_2

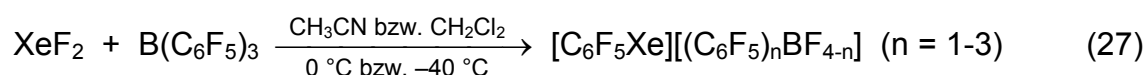
attackiert wurde. Diese Konkurrenzreaktion konnte durch Einsatz von PFP als Lösemittel bei tiefen Temperaturen verhindert werden.^[23]

3 ***Diskussion der Ergebnisse***

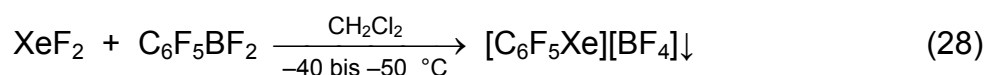
3.1 ***Pentafluorphenylxenonium(II)-Salze und Pentafluorphenylxenon(II)-Molekülverbindungen***

3.1.1 ***Synthese von [C₆F₅Xe][BF₄]***

Die ersten Salze mit dem Pentafluorphenylxenonium(II)-Kation [C₆F₅Xe]⁺ wurden durch Xenodeborierung von XeF₂ mit B(C₆F₅)₃ synthetisiert (Gl. 27).^[82-84] Das Lewis-saure Bor-Zentrum polarisiert dabei eine der beiden Xe–F-Bindungen und steigert dadurch die Elektrophilie von Xe(II) und die Nukleophilie des *ipso*-C-Atoms im Boran, so dass eine Pentafluorphenyl-Gruppe nukleophil auf Xenon übertragen wird. Die Intermediate C₆F₅XeF und (C₆F₅)₂BF reagieren unter Fluorid-Transfer zum Endprodukt [C₆F₅Xe][(C₆F₅)₂BF₂]. Bei der Umsetzung von XeF₂ mit schwächer Lewis-sauren Arylierungsreagenzien wie z. B. C₆F₅SiF₃ findet selbst bei 20 °C keine C₆F₅-Gruppenübertragung statt.^[124]



Aufgrund des stark elektrophilen Charakters des Pentafluorphenylxenonium(II)-Kations kann dieses die nukleophilen *ipso*-C-Atome in den Anionen [(C₆F₅)_nBF_{4-n}][−] angreifen. Dadurch sind diese Salze bei 20 °C instabil. Deshalb wurde 1999 von Frohn et al. ein direkter einfacher Weg zu [C₆F₅Xe][BF₄], also einem Xenonium-Salz mit schwach nukleophilem Anion, entwickelt und in den folgenden Jahren optimiert. Dabei werden äquimolare Mengen an XeF₂ mit C₆F₅BF₂ im schwach koordinierenden Lösemittel CH₂Cl₂ bei Temperaturen zwischen −40 und −50 °C umgesetzt.^[92] Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Ausfällung des gelben, unlöslichen [C₆F₅Xe][BF₄]-Salzes (Gl. 28).



Der Vorteil bei der Verwendung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ statt $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ besteht darin, dass im Produkt nur das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion vorliegt und keine $[(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{BF}_{4-n}]^-$ -Anionen, welche Kohlenstoff-Nukleophile besitzen. Das reine, in hohen Ausbeuten ($> 90\%$) isolierte Salz kann bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ unbegrenzt unter Schutzatmosphäre in einer Glovebox gelagert werden. Der Zersetzungspunkt wurde mit $156,6\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC; T_{Onset}) ermittelt.^[95]

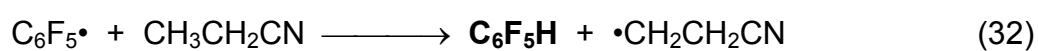
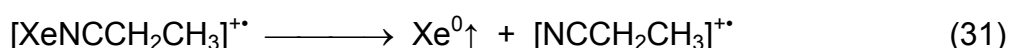
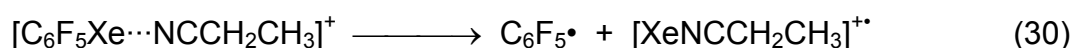
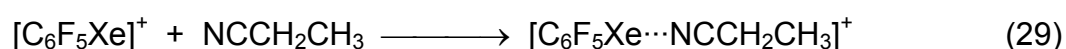
Bisher wurden die Ansätze in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23,0\text{ mm}$) im 5 mmol Maßstab durchgeführt. Die Ansätze konnten im Rahmen dieser Arbeit bis 19 mmol aufskaliert werden. Die Rührwirkung in der FEP-Falle ($\varnothing_i = 23,0\text{ mm}$) war noch ausreichend und das Produkt konnte dabei sehr rein und mit einer hohen Ausbeute (90%) isoliert werden. Die weitere Aufskalierung der Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ könnte in einem PFA-Rundkolben mit größerem Volumen bei optimaler Rührung (voluminöser Niederschlag) erfolgen.

3.1.1.1 Thermische Stabilität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in Lösung

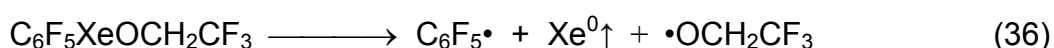
Eine Studie zur thermischen Stabilität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Salzen in den Lösemitteln CH_3CN , CH_2Cl_2 und aHF wurde 2005 durchgeführt.^[95, 97] Von den untersuchten Salzen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{AsF}_6$, BF_4 , $\text{B}(\text{CN})_4$, $\text{B}(\text{OTeF}_5)_4$, $\text{B}(\text{CF}_3)_4$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) wies $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in CH_3CN die größte Stabilität auf. Erst nach 67 Tagen war $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in CH_3CN bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ abreagiert. Dabei wird die Zersetzung durch die Koordination des Lösemittels CH_3CN initiiert. Die Xe–C-Bindung wird geschwächt, da ein Übergang von einer 2Z-2E- zu einer 3Z-4E-Bindung stattfindet. Die Konkurrenz von CH_3CN mit $[\text{BF}_4]^-$ bei der Koordination am $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation scheint für die Zersetzung vernachlässigbar zu sein, weil Fluor im Anion kein so guter Elektronenpaardonor ist wie CH_3CN . Die Wechselwirkung zwischen dem solvatisierten Kation und Anion ist in CH_3CN gering und vernachlässigbar. In einer aHF-Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ koordiniert HF vernachlässigbar an $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$, aber bevorzugt am Anion $[\text{BF}_4]^-$, welches durch den H-Terminus der HF-Moleküle gut solvatisiert werden kann. Da HF (1. IE: $16,03\text{ eV}$; $1547\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[125] von Xe(II) nicht oxidiert werden kann und der F-Terminus ein schlechter Elektronenpaardonor ist, hat $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit einem quasi nackten Kation in aHF eine höhere Stabilität als in CH_3CN (1. IE: $12,20\text{ eV}$;

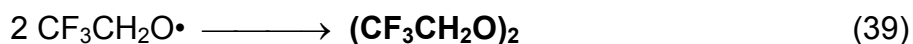
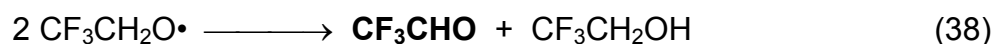
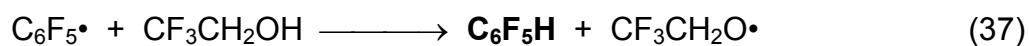
$1177 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[126]. Nach 54 Tagen zerfällt $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ nur zu 15%, wobei das Zersetzungsprodukt, anders als in CH_3CN , C_6F_6 ist.

In dieser Arbeit wurden zudem die thermischen Stabilitäten von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (1. IE: 11,85 eV; $1143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[126] und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1. IE: 11,49 eV; $1109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[127] untersucht. Die Stabilität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ist unter gleichen Bedingungen geringer als in CH_3CN . Während in CH_3CN nach 58 d bei 20 °C noch 22% $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ vorlagen, war die Zerfallsgeschwindigkeit in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (nur noch 20% $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ nach 23 d) eindeutig größer. Der Zerfallsweg ist mit dem in CH_3CN vergleichbar. Als Zersetzungsprodukt wurde nur $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ detektiert:



$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ besitzt bei 20 °C in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ gelöst eine vergleichbare Stabilität wie in CH_3CN . Nach 6 Tagen liegen 93% und nach 21 Tagen 84% $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ unzersetzt in Lösung vor. In CH_3CN wurde unter gleichen Bedingungen nach 7 Tagen 93% und nach 18 Tagen noch 85% $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ detektiert.^[97] Neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (wegen der Flüchtigkeit und Diffusion durch FEP stimmt die C_6F_5 -Bilanz nach 21 d nicht mehr) wurden CF_3CHO und wahrscheinlich $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2$ (Begründung s. 3.1.5.1) detektiert. Das folgende Reaktionsschema beschreibt einen plausiblen Reaktionsablauf. Die beobachteten Zerfallsprodukte sind fett ausgezeichnet:

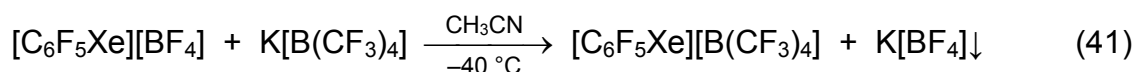
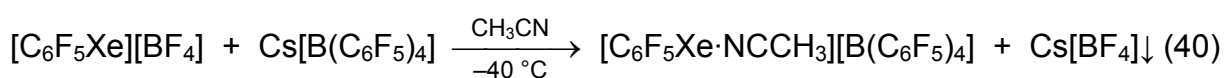




Die Untersuchung der Stabilität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in Lösung ergab, dass $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (Schmp.: $-93\text{ }^\circ\text{C}$) und in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Schmp.: $-44\text{ }^\circ\text{C}$) eine „hohe“ Langzeitstabilität besitzt, so dass schnelle Umsetzungen bei tiefen Temperaturen prinzipiell in diesen Lösemitteln durchgeführt und so auch instabilere $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Verbindungen synthetisiert werden können.

3.1.2 *Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$*

Die Synthesen von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ wurden 2007 durch Metathese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit den entsprechenden Salzen $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Gl. 40) bzw. $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (Gl. 41) in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beschrieben.^[95] Dabei fällt unlösliches $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ bzw. $\text{K}[\text{BF}_4]$ als Koproduct aus, was die treibende Kraft dieser Reaktion ist. Die Zielprodukte können durch Einengen der Mutterlaugen isoliert werden.



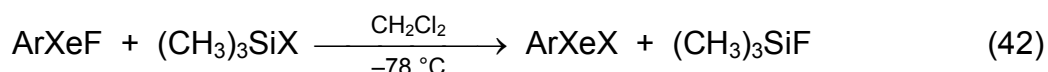
Während in den Salzen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{AsF}_6, \text{BF}_4, \text{B}(\text{CN})_4$) CH_3CN im Feinvakuum schon nach 4 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig entfernt werden konnte, musste im Fall von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, also in Gegenwart des sehr schwach koordinierenden Anions mindestens 2 d lang evakuiert werden. Nach 17 h im Feinvakuum betrug das molare Verhältnis von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ zu CH_3CN 1 zu 0,6. Durch Lösen des Salzes in CH_2Cl_2 , Abdestillieren des Lösemittels und erneutes Trocknen des Feststoffes 14 h lang im Feinvakuum verbesserte sich das Verhältnis auf 1 zu 0,08. Bei einer anderen Probe

von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, welche fünfmal in CH_2Cl_2 teilgelöst, im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und anschließend jeweils 30 min bei 20 °C im Feinvakuum getrocknet wurde, konnte CH_3CN danach weder Raman- noch ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auf diesem Weg ließ sich $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ unzersetzt und frei vom koordinierten Lösemittel isolieren. Im Gegensatz zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ konnte CH_3CN in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ auch nach 2,5 d im Feinvakuum bei 20 °C nicht vollständig entfernt werden. Raman-spektroskopisch wurde nach 12 h noch CH_3CN im Feststoff nachgewiesen. Nach 2,5 d blieben die relativen Intensitätsverhältnisse der Valenzschwingungen $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ und $\nu(\text{C}-\text{H})$ von CH_3CN zu den Schwingungen von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ im Spektrum gleich. Danach wurde das molare Verhältnis von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ zu CH_3CN in CH_2Cl_2 -Lösung mit dem Integrationsstandard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch mit 1 zu 1 ermittelt. Um CH_3CN vollständig zu entfernen, wurde eine Probe von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei 50 bis 58 °C evakuiert und der Verlauf Raman-spektroskopisch kontrolliert. Mit der Zeit nahmen sowohl die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Schwingungen des Lösemittels ab, aber auch die intensive $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ -Bande. Nach 2 d wurde kein CH_3CN mehr beobachtet. Damit verbunden war aber auch die vollständige Zersetzung des $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kations. Die Zersetzung wurde auch nach Lösen in CH_2Cl_2 NMR-spektroskopisch belegt. Da koordiniertes CH_3CN durch Extraktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ mit CH_2Cl_2 entfernt werden konnte, wurde analog eine frisch synthetisierte Probe von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei -40 °C in CH_2Cl_2 gelöst, das Lösemittel abdestilliert und der Feststoff im Feinvakuum 5 h lang bei 20 °C getrocknet. Das Verhältnis von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ zu CH_3CN betrug jedoch immer noch 1 zu 1. Somit konnte $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ nicht frei von CH_3CN isoliert werden. Diese Beobachtung erlaubt die Schlussfolgerung, dass das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion schwächer koordinierend auf das $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation wirkt als das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion.

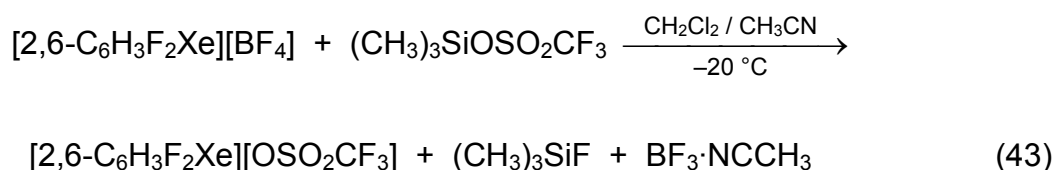
3.1.3 *Reaktivität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit Silanen*

Bisher wurden Arylxenonfluoride ArXeF ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ oder 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$) erfolgreich mit Silanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}^{[113, 121]}$, $\text{Br}^{[113]}$, $\text{NCO}^{[113]}$,

CN^[113, 115, 116, 121], OC(O)CF₃^[113], OSO₂CF₃^[113], C₆F₅^[113, 115, 116, 121], 2,6-C₆H₃F₂^[113]) im schwach koordinierenden Lösemittel CH₂Cl₂ unter Substitution von F gegen X in schneller Reaktion zu den korrespondierenden ArXeX Molekülen umgesetzt (Gl. 42). Treibende Kraft war dabei der Übergang von der stark polaren schwach kovalenten Xe–F-Bindung in die stark kovalente Si–F-Bindung mit zusätzlicher polarer Bindungsverstärkung.



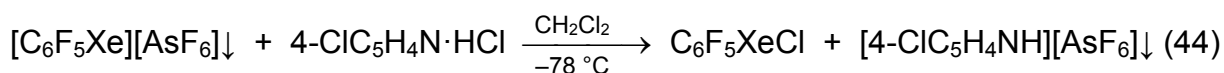
Direkte Umsetzungen von [ArXe]⁺-Salzen mit derartigen Silanen sind lediglich aus zwei Reaktionen in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und CH₃CN (c = 5 mol/L) bekannt. Zum einen reagierte [2,6-C₆H₃F₂Xe][BF₄] mit (CH₃)₃SiOSO₂CF₃ bei –20 °C erst nach 4 d vollständig zu [2,6-C₆H₃F₂Xe][OSO₂CF₃], (CH₃)₃SiF und BF₃·NCCH₃ ab (Gl. 43).^[122] Zum anderen wurde [C₆F₅Xe][AsF₆] mit (CH₃)₃SiCl in CH₂Cl₂ bei –78 °C bzw. in CH₂Cl₂ / CH₃CN bei –78 °C zu [(C₆F₅Xe)₂Cl][AsF₆] umgesetzt (Kap. 3.1.3.1, Gl. 47 und 48).

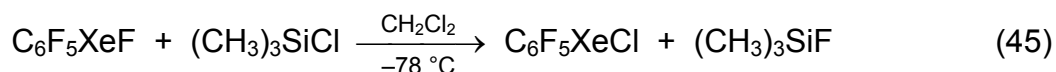


Die Reaktivitäten von [C₆F₅Xe][BF₄] mit (CH₃)₃SiCl, (CH₃)₃SiCN und (CH₃CH₂)₃SiH in CH₃CN, CD₃CN und/oder CH₃CH₂CN werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

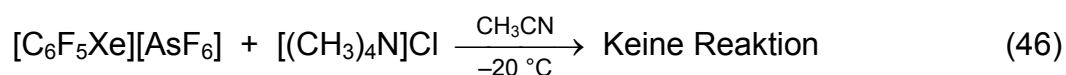
3.1.3.1 Umsetzung von [C₆F₅Xe][BF₄] mit (CH₃)₃SiCl

1999 wurde die Synthese von C₆F₅XeCl durch Reaktion von [C₆F₅Xe][AsF₆] mit 4-ClC₅H₄N·HCl in CH₂Cl₂ bei –78 °C beschrieben (Gl. 44).^[114] Später wurde C₆F₅XeF mit (CH₃)₃SiCl erfolgreich zu C₆F₅XeCl umgesetzt (Gl. 45).^[121]

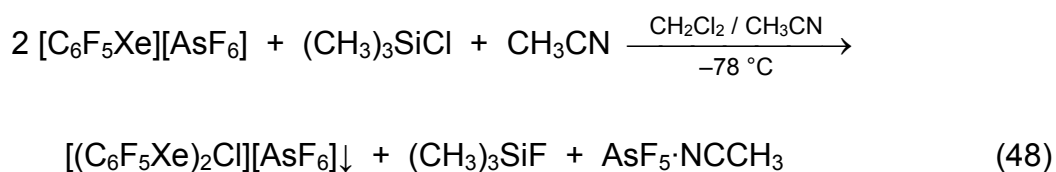
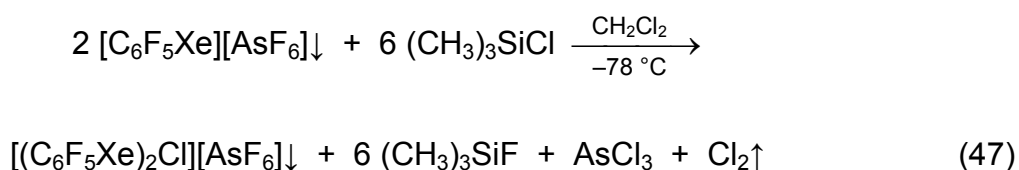




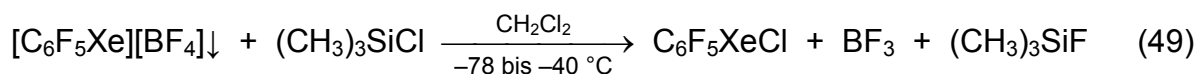
Bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit der löslichen Chloridquelle $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und $-20\text{ }^\circ\text{C}$ konnte kein $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ gefunden werden. Nach Erwärmen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde nur die Zersetzung unter Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ beobachtet (Gl. 46).^[100]



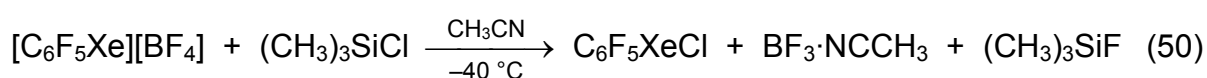
Bei der Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit einem dreifachen Überschuss an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hatte sich nicht $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ gebildet, sondern unlösliches $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$ (Gl. 47). Die Umsetzung mit einem halben Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ lieferte in Gegenwart von CH_3CN ($c = 5\text{ mol/L}$) (Gl. 48) in CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$. Aber selbst nach weiterer Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bildete sich kein $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$.^[114, 123]



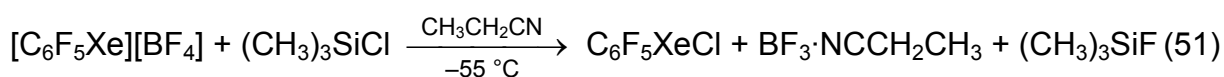
Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst unlösliches $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit einem kleinen Überschuss $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden nach einer Stunde nur Spuren einer Reaktion beobachtet und selbst bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurden nach drei Stunden nur 8% Umsatz zu löslichem $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ festgestellt (Gl. 49). Es hatte sich kein $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{BF}_4]$ analog zu Gl. (47) gebildet. Der Feststoff bestand aus unumgesetzten Startmaterial $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$. Die treibende Kraft in Gl. (47) ist vermutlich die Bildung von AsCl_3 und Cl_2 aus der Reaktion des Anions mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.



Die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ in der Heterogenreaktion in CH_2Cl_2 , wenn auch nur in geringen Mengen, ermutigte uns die Reaktion in CH_3CN (Homogenreaktion) durchzuführen, weil $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in Lösung schneller reagieren sollte als an der Feststoffoberfläche. Bei der Reaktion in CH_3CN wurde schon nach 20 min bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständiger Umsatz zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ beobachtet (Gl. 50), ohne Zersetzung des Produktes.

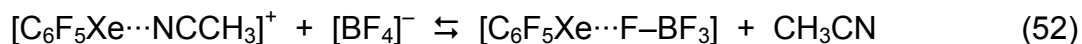


Die Reaktion wurde dann in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wiederholt und dabei mit 6% $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ nach 80 min nur ein langsamer Umsatz festgestellt. Nach Aufwärmen auf $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ war $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ innerhalb von 5 min vollständig zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ abreagiert (Gl. 51). Vermutlich ist die Reaktion in CH_3CN bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, die erst nach 20 min untersucht wurde, bereits nach wenigen Minuten auch schon abgeschlossen.



Auf den ersten Blick unerwartet reagieren die beiden Salze $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in Gegenwart von CH_3CN unterschiedlich mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Während im ersten Fall nur $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$ gebildet wird, kann ausgehend von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ erhalten werden. Die Reaktion läuft schnell ab und verläuft nicht über ein freies Chloridion. Denn bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe} \cdot \text{NCCH}_3]^+$ mit der löslichen Chloridquelle $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ in CH_3CN wurde selbst bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ kein $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ beobachtet.^[100] Durch weitere Erkenntnisse, welche im folgenden Kapitel 3.1.3.2 gewonnen wurden, und zwar bei der Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, kann der Reaktionsweg erklärt werden. Die Wechselwirkung von $[\text{BF}_4]^-$ mit dem elektrophilen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation spielt dabei eine wesentliche Rolle, da die Reaktion von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ selbst bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ vergleichsweise langsam verläuft (17% Verbrauch von $[\text{BF}_4]^-$ nach 1,5 h und 19% nach 1 d).

Im ersten Schritt verdrängt $[\text{BF}_4]^-$ das am elektrophilen Kation $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ koordinierte Lösemittelmolekül CH_3CN (Gl. 52). Bei dieser Konkurrenzreaktion liegt das Gleichgewicht jedoch überwiegend bei $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdots\text{NCCH}_3]^+$.



Durch die F-Brücke zwischen dem elektrophilen Xenon(II)-Kation und $[\text{BF}_4]^-$ wird eine F-Bindung zu Bor geschwächt. Das ursprünglich sp^3 -hybridisierte B-Atom nimmt partiell sp^2 -Charakter an. Nun kann sich BF_3 ablösen und der Cl-Terminus von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ an die Lewis-Säure koordinieren. Wenn im Übergangszustand $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ sich so anordnen kann, dass Cl an B und Si an ein nicht verbrücktes F-Atom koordiniert, kann die Substitution von F gegen Cl stattfinden. Die treibende Kraft ist die Knüpfung der sehr starken Si-F-Bindung. Es bilden sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdots\text{F}-\text{BF}_2\text{Cl}]$. Durch Umlagerung des $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ -Anions kann anschließend das Cl-Atom in die Koordinationssphäre von Xenon eintreten. Da die B-Cl-Bindung in $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ schwächer ist als die B-F-Bindung und sie durch die Wechselwirkung mit dem elektrophilen Xenonatom noch weiter geschwächt wird, kann sie gespalten werden. Nachfolgend koordiniert CH_3CN an BF_3 . Es entstehen die beobachteten Produkte $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ und $\text{BF}_3\cdots\text{NCCH}_3$ (Abb. 1). Analog ist die Reaktion in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ erklärbar, wobei die Reaktion dann bei deutlich tieferen Temperaturen durchführbar ist. Die Methode könnte sich somit auch für die Synthese von weniger stabilen Organoxenon(II)chloriden eignen.

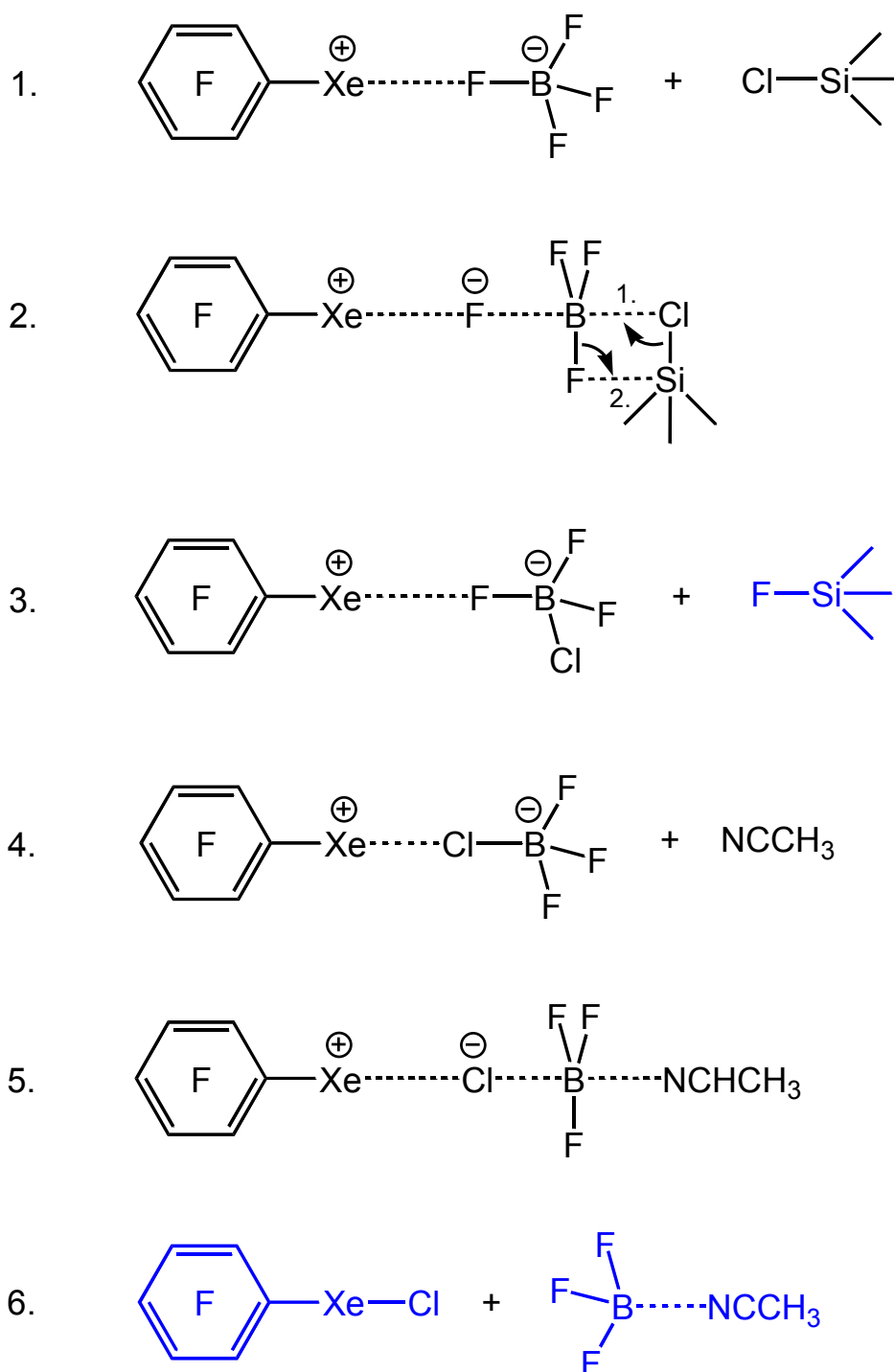
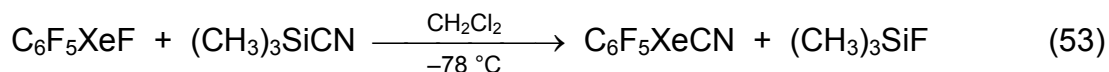


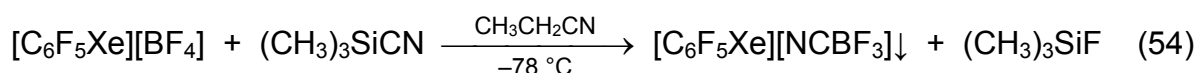
Abb. 1 Reaktionsschritte zur Bildung der Produkte $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (blau ausgezeichnet) bei der Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in CH_3CN

3.1.3.2 Umsetzung von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ mit $(CH_3)_3SiCN$

Die Synthese von C_6F_5XeCN war durch die Reaktion von C_6F_5XeF mit $(CH_3)_3SiCN$ in CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht worden (Gl. 53).^[115]

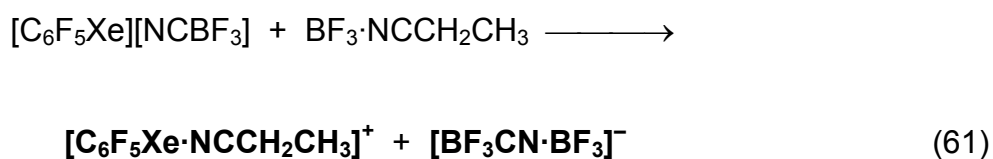
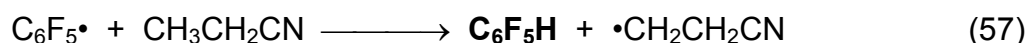
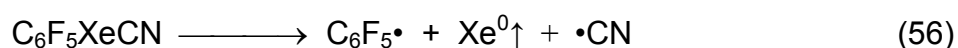
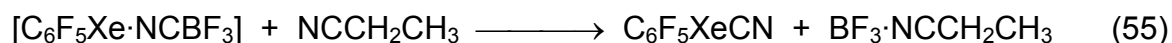


Da die Umsetzung von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ mit $(CH_3)_3SiCl$ in CH_3CN und CH_3CH_2CN erfolgreich zu C_6F_5XeCl geführt hatte, sollte untersucht werden, ob ein analoger Weg mit $(CH_3)_3SiCN$ auch für die Darstellung von C_6F_5XeCN genutzt werden kann. Die Reaktion wurde in CH_3CH_2CN bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, da C_6F_5XeCN instabiler ist als C_6F_5XeCl . Nach 20 min wurden nur Spuren der Umsetzung zu $(CH_3)_3SiF$ ($< 1\%$) beobachtet. Nach 20 h hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet. In der Mutterlauge befanden sich geringe Mengen $[C_6F_5Xe][NCBF_3]$ und $[C_6F_5Xe][BF_3CN \cdot BF_3]$ neben ebenfalls kleinen Mengen der Zersetzungsprodukte C_6F_5H und HCN . Anhand der Bildung von $(CH_3)_3SiF$ konnte der Umsatz zu $[C_6F_5Xe][NCBF_3]$ mit $> 90\%$ bestimmt werden. Es hatte sich aber kein C_6F_5XeCN gebildet. Der Feststoff bestand aus $[C_6F_5Xe][NCBF_3]$ mit schlechter Löslichkeit in CH_3CH_2CN bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. $[C_6F_5Xe][BF_4]$ ist hingegen unter gleichen Bedingungen gut löslich. Die Löslichkeitsunterschiede sind ein erster Hinweis auf die stärker koordinierende Eigenschaft des $[BF_3CN]^-$ -Anions.

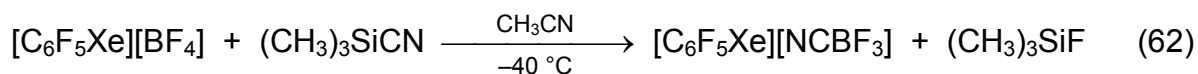


Der abgetrennte Feststoff wurde in CH_3CH_2CN 2 min lang von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt, dabei gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Hälfte von $[C_6F_5Xe][NCBF_3]$ hatte sich beim Aufwärmen und Lösen spontan zersetzt. Detektiert wurden 50% $[C_6F_5Xe]^+$, 49% C_6F_5H , 1% C_6F_5CN und 49% $[BF_3CN \cdot BF_3]^-$. Bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ besitzen im Gegensatz dazu Lösungen von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ und $[C_6F_5Xe][B(CN)_4]$ in CH_3CN und CH_3CH_2CN eine hohe Stabilität. Durch die niedrigere Symmetrie im $[BF_3CN]^-$ -Anion ist die negative Ladung nicht gleichmäßig in der Peripherie verteilt. Das Anion $[BF_3CN]^-$ kann über den N-Terminus stärker an $[C_6F_5Xe]^+$ koordinieren und das Lösemittel einfacher verdrängen. Damit kann die schlechtere Löslichkeit von $[C_6F_5Xe][NCBF_3]$ erklärt werden. Die Asymmetrie im Anion erlaubt zudem einen

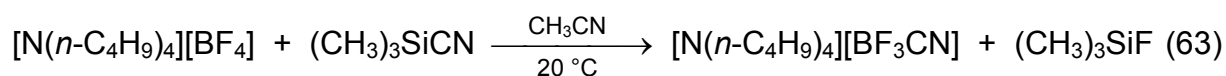
leichteren Angriff des elektrophilen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kations auf die CN-Gruppe am nukleophilen C-Atom. Es bildeten sich $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ und intermediär $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$, welches in einer radikalischen Zersetzung mit dem Lösemittel vor allem zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, HCN und wenig Rekombinationsprodukt $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ unter Eliminierung von Xe^0 abreagierte. Es ist bekannt, dass sich 30% von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$ in CH_2Cl_2 bei -78°C innerhalb von 5 h zu 24% in $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ und zu 6% in $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und HCN zersetzte.^[121] Der Unterschied in der Produktverteilung kann vor allem auf die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen und Solvatationseigenschaften der Lösemittel zurückgeführt werden. Bei tieferen Temperaturen bilden molekulare $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Verbindungen bei der Zersetzung generell mehr Rekombinationsprodukt. $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{NCBF}_3]$ reagiert mit $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe} \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ und $[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$. Dabei wird die Cyanid-Gruppe durch ein zweites BF_3 -Molekül geschützt und so der Angriff des elektrophilen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kations bei 20°C unterbunden. Das folgende Reaktionsschema beschreibt den Reaktionsablauf. Die beobachteten Zerfallsprodukte sind fett ausgezeichnet:



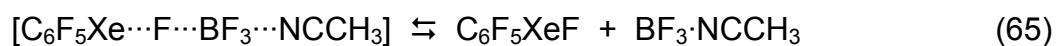
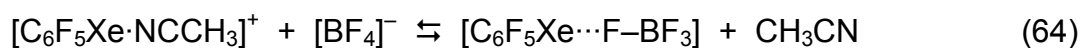
Um den Reaktionsweg bei der Bildung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{NCBF}_3]$ zu untermauern, wurde die Reaktion in CH_3CN bei -40°C wiederholt (Gl. 62).



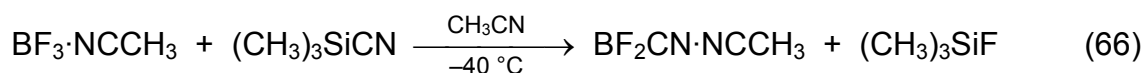
Nach nur 10 min hatte sich das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion schon vollständig umgesetzt. Es hatten sich neben $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ Spuren an $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ gebildet. Ferner war die geringe Abnahme an $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ begleitet von Zersetzungsprodukten: $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$, HCN und $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$. Nach 65 min war $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ zu 8% zerfallen unter Bildung von 7% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und 1% $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$. Willner et al. setzten $\text{M}[\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}$ oder K) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ ohne Lösemittel um und beobachteten selbst bei hohen Temperaturen nur eine langsame F-CN-Substitution am $[\text{BF}_4]^-$ -Anion. Bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ benötigte die Reaktion mit $\text{K}[\text{BF}_4]$ 30 Tage bis sich quantitativ $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ gebildet hatte, wobei $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ schneller als $[\text{BF}_4]^-$ reagiert.^[129] Um zu zeigen, dass sich ein nicht elektrophiles Kation anders verhält als $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$, wurde die Umsetzung von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ in CH_3CN bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ überprüft. Es wurde ein Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ zugesetzt und nach acht Tagen nur ein 4%iger Umsatz zu $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ festgestellt (Gl. 63).



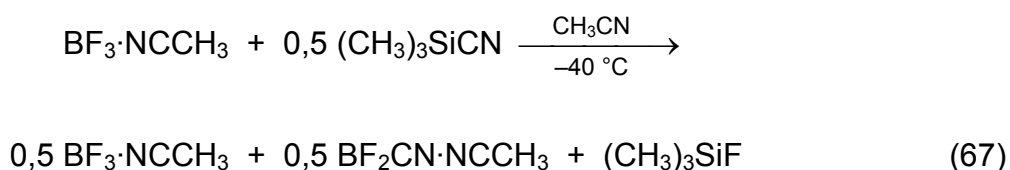
Die geringe Reaktivität des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions in $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ lässt darauf schließen, dass das elektrophile $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation eine entscheidende Rolle für die hohe Reaktionsgeschwindigkeit spielen muss (Gl. 62). In Gegenwart eines elektrophilen Kations wie $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ kann $[\text{BF}_4]^-$ an das Kation koordinieren (Gl. 64) und aufgrund der Labilität von $[\text{BF}_4]^-$ als Fluoridquelle dienen. Somit können sich intermediär $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ bilden (Gl. 65).



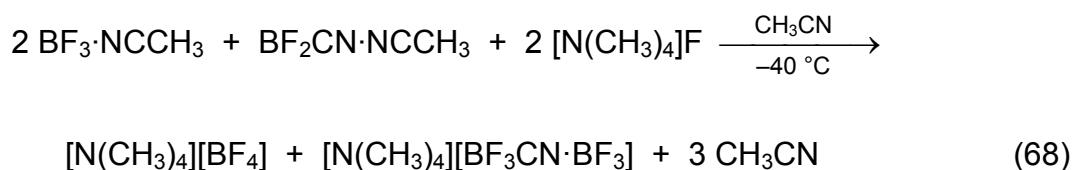
Wenn die Bildung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ der Grund für die beschleunigte Reaktion ist, kann dies überprüft werden, indem $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ selbst mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN umgesetzt wird (Gl. 66). Dabei sollte sich das Cyanoboran $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$ bilden.



Es fand eine sehr schnelle Reaktion zu $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$ statt, aber mit einem Unterschied. Etwa die erste Hälfte von $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ reagierte in weniger als 15 min spontan ab, während die zweite Hälfte bedeutend langsamer reagierte. Nach weiteren 80 min gab es einen zusätzlichen Umsatz von nur 4%. Zudem wurde sehr wenig $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ detektiert. Folgende Erklärung für diese Beobachtung liegt nahe. Das aus der Reaktion gebildete $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_2\text{CN}$ kann über das Stickstoffatom am BF_3 koordinieren und in $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ das labiler gebundene Lösemittel verdrängen. Die Reaktionsgeschwindigkeit würde durch die Maskierung als $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ verlangsamt werden. Um diesen Punkt zu überprüfen, wurde eine 2:1 Reaktion von $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ unter gleichen Bedingungen durchgeführt (Gl. 67). Erwartet wurde eine vollständige Reaktion nach wenigen Minuten, stattdessen war nach 4 h bei -40°C noch 11% $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ nicht verbraucht.



Diese Lösung wurde nachfolgend mit einem Unterschuss an $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ umgesetzt und in etwa gleichen Mengen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$ erhalten (Gl. 68).

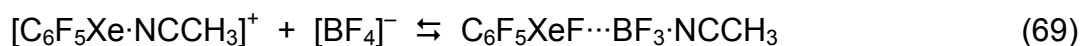


BF_3 bildete mit $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ das CN-verbrückte Anion $[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$, welches sich nicht nur durch den chemischen Verschiebungswert im ^{19}F - und ^{11}B -NMR von $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ unterscheidet, sondern insbesondere durch seine signifikant kleinere $^1J(\text{F}-^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante von 17 Hz. In $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ beträgt sie 27 Hz. Dieses Addukt wurde erstmals 1978 in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ detektiert.^[130] Kürzlich wurde bei der Umsetzung von 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ mit BF_3 in CH_2Cl_2 eine Suspension erhalten. Nach dem Lösen des Feststoffes in CH_3CN wurde neben dem $[4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{ICN}]^+$ -Kation das $[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$ -

Anion nachgewiesen. Die ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Daten von $[\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]^-$ stimmen mit den hier gefundenen überein.^[131]

Wahrscheinlich ist die Koordination von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ über den N-Terminus an BF_2CN entscheidend für die sich abbremsende Reaktion von $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Aus Gasphasenfluoridaffinitäten resultiert für BF_2CN eine größere Fluoridaffinität als für BF_3 .^[132] Es ist plausibel, dass BF_2CN mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ ein stärkeres Addukt als mit BF_3 bildet. Ferner ist es auch naheliegend, dass $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ ein stärkerer N-Donor ist als CH_3CN oder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ mit $\text{BF}_2\text{CN}\cdot\text{NCCH}_3$ keine Reaktion, anders als $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$. Wurde $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ mit einem Überschuss (1:1,6) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, so wurde nach 35 min die Bildung von $\text{BF}(\text{CN})_2\cdot\text{NCCH}_3$ als Hauptprodukt neben wenig $\text{BF}_2\text{CN}\cdot\text{NCCH}_3$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und vier unbekannten B–CN-Verbindung in geringen Mengen beobachtet. Nach Zugabe von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ wurden $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ identifiziert.

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ zeigte im Gegensatz zur Umsetzung von $[\text{BF}_4]^-$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (Gl. 63) einen wesentlichen Unterschied. Im sp^3 -hybridisierten $[\text{BF}_4]^-$ -Anion kann $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ nur nach Polarisierung einer B–F-Bindung einen geeigneten Übergangszustand erreichen, in welchem Fluorid gegen Cyanid substituiert werden kann. Wenn nach Dekoordination von RCN in $\text{BF}_3\cdot\text{NCR}$ BF_3 „ sp^2 -hybridisiert“ vorliegt, kann sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ dem sauren B-Zentrum annähern und die Substitution findet in einem 4-Zentren-Übergangszustand statt. Die Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (Gl. 62) unterschied sich von Reaktion (66) dadurch, indem die Reaktion nach 50% Umsatz nicht derart abgebremst wurde, sondern schon nach wenigen Minuten vollständiger Umsatz erfolgte. Wenn sich bei Reaktion (62) freies $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ bilden würde, müsste $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ ebenfalls durch das Produkt $\text{BF}_2\text{CN}\cdot\text{NCCH}_3$ blockiert und somit die Reaktion verlangsamt werden. Damit ist es wahrscheinlich, dass $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ nicht als freies Addukt vorlag, sondern in Wechselwirkung zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ abreagierte (Gl. 69).



Damit also $[\text{BF}_4]^-$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ reagieren kann, reicht es, wenn $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ an $[\text{BF}_4]^-$ koordiniert und die B–F-Bindung so sehr schwächt, dass sich ein BF_3 -Fragment mit „ sp^2 -Charakter“ und eine Fluorid-Brücke zwischen Xenon und Bor bilden. Im

Folgeschritt kann sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ so anordnen, dass CN über das C-Atom an B und Si an einem terminalen F-Atom koordiniert. Die Substitution von F gegen CN kann dann stattfinden, wobei die treibende Kraft die Knüpfung der sehr starken Si–F-Bindung ist. Es bilden sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdots\text{F}-\text{BF}_2\text{CN}]$. Anschließend kann die CN-Gruppe an Xenon koordinieren. Die elektrophile Unterstützung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ erklärt, warum die Reaktion schnell abläuft. Einen schematischen Überblick zum Reaktionsablauf gibt Abb. 2 wieder.

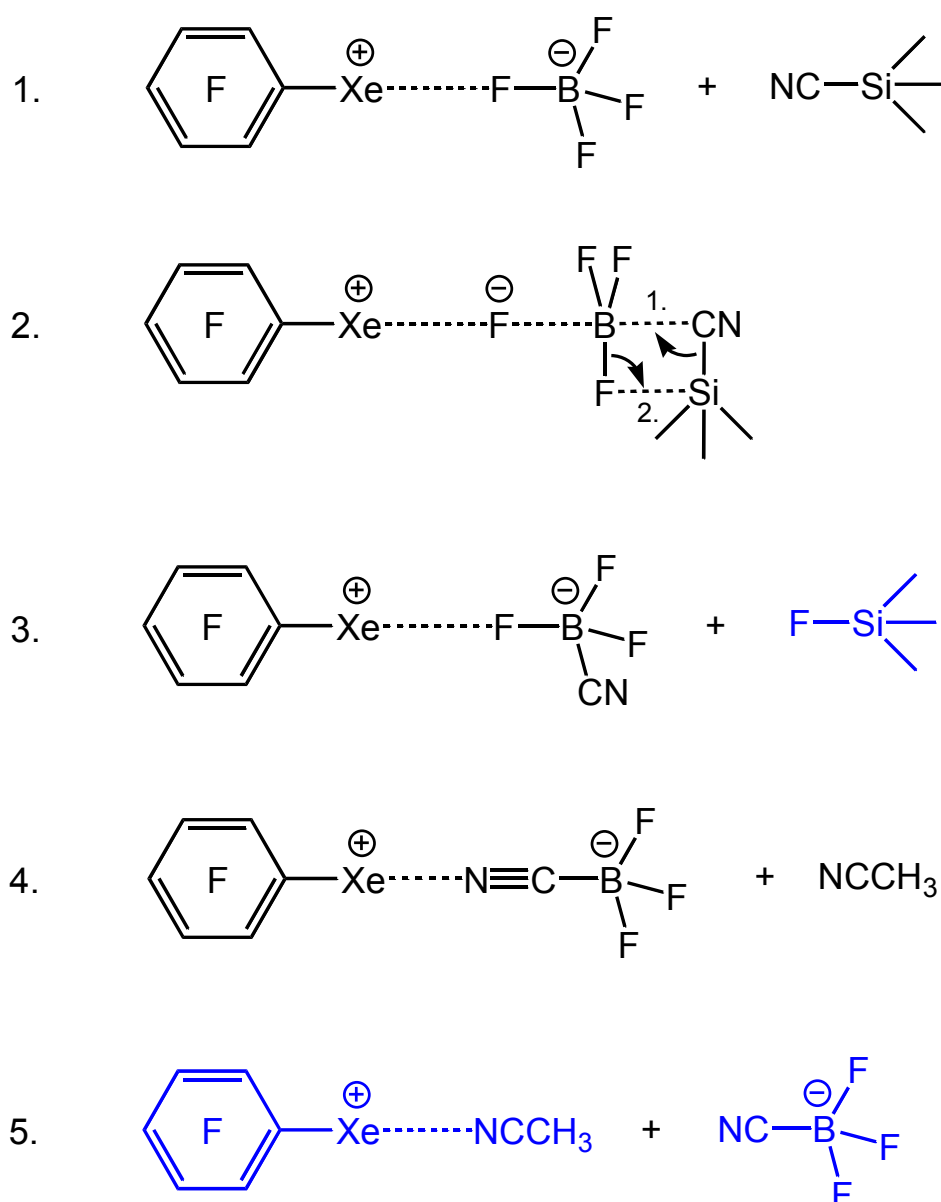
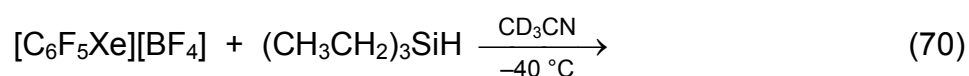


Abb. 2 Reaktionsschritte zur Bildung der Produkte $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{NCBF}_3]$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (blau ausgezeichnet) bei der Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_3CN

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass die Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$ durch Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_3CN oder $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ nicht möglich ist, da konkurrierend eine F-CN-Substitution im Anion erfolgt. Die Bildung des $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -Anions fand mit Li^+ oder K^+ als Gegenion nur bei deutlich höheren Temperaturen und wesentlich längeren Reaktionszeiten statt.^[129]

3.1.3.3 Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$

Bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ in CD_3CN sollte untersucht werden, ob Triethylsilan als Einelektronentransfer-Reagenz für das $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation dienen kann und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^\bullet$ -Radikale bildet oder als Hydrid-Donor intermediär zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeH}$ führt. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^\bullet$ sollte Xe^0 eliminieren und das resultierende $\text{C}_6\text{F}_5^\bullet$ -Radikal Deuterium aus CD_3CN oder Wasserstoff aus den Ethylgruppen des Silans abstrahieren. $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeH}$ könnte, wenn seine Lebenszeit es erlaubt, NMR-spektroskopisch charakterisierbar sein. Beim radikalischen Zerfall kann die Produktpalette der beim Einelektronentransfer entsprechen und zu kinetisch unabhängigen $\text{C}_6\text{F}_5^\bullet$ - und H^\bullet -Radikalen führen. Erfolgt die Xe^0 -Eliminierung im Falle von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeH}$ jedoch im Lösemittelkäfig, so sollte $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ das dominierende Produkt darstellen. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ wurde gewählt, da $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ sehr flüchtig ist. Die Umsetzung erfolgte mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in CD_3CN bei -40°C (Gl. 70).



Nach 20 min war das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion (6%-Restgehalt) fast vollständig zu $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (94%) umgesetzt worden und als Hauptprodukt wurde $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (61%) neben wenig $\text{C}_6\text{F}_5\text{D}$ (2%) detektiert. Die Reaktion des $\text{C}_6\text{F}_5^\bullet$ -Radikals mit dem Lösemittel spielt somit eine untergeordnete Rolle. Die Bildung des Intermediats $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeH}$ ist wahrscheinlich, da es zudem keinen Hinweis für die Eliminierung von ^1H -Atomen aus den Ethyl-Gruppen gibt. Ferner wurden noch fünf weitere C_6F_5 -Verbindungen, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ (5%), $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (1%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ (5%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$ (2%) und eine unbekannte C_6F_5 -Verbindung (19%), beobachtet. Nach Aufwärmen auf 20°C wurde gezeigt, dass es sich bei der unbekannten Verbindung nicht um eine neue instabile

molekulare Xenon-Verbindung handelt, da sie sich nicht zersetzte. Die Bildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ und von $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ sind gute Argumente dafür, dass intermediär $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCH}_2\text{CH}_3$ entstanden sein könnte. Wenn dieses Molekül langlebig genug ist, könnte es unter Dismutierung zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ und dem instabileren $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Xe}$ weiter reagieren. Diese Äquilibration könnte stattfinden, weil die C–Xe–C-Bindungstriade durch die unterschiedlich elektronegativen Organo-Gruppen stark polar ist. Neben dem Koprodukt $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiF}$ (52%) der F-H-Substitution in Reaktion (70) wurde nicht nur $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$ (2%) gebildet, sondern unter Substitution von Ethyl-Gruppen auch $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiFH}$ (7%) und $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiF}_2$ (6%). Diese Ethyl-Gruppen (13%) können in $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ (5%) und aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCH}_2\text{CH}_3$ (Soll: 10%) intermediär gebildetem $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Xe}$, was der Menge von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ (5%) entspricht, wiedergefunden werden.

Die Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ wurde in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ auch bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit vergleichbarem Ergebnis wiederholt. Dabei verlief die Reaktion erwartungsgemäß langsamer (nach 100 min lag noch 33% der Startverbindung $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ vor) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ war nicht gebildet worden.

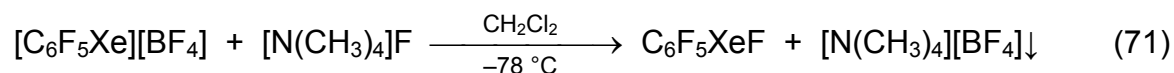
Bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ sprechen die Produkte für Reaktionen des elektrophilen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kations mit dem hydridischen ^1H -Atom aus dem Silan und untergeordnet mit einer Ethyl-Gruppe. Die intermediär gebildeten Moleküle $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeH}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCH}_2\text{CH}_3$ sind sehr instabil und konnten selbst bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ nicht nachgewiesen werden. Sie reagierten spontan weiter zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ und vermutlich CH_3CH_3 bzw. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$. Der Reaktionsablauf könnte analog wie in Kapitel 3.1.3.1 diskutiert verlaufen. Alternativ könnte $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ auch direkt am Silan das hydridische Wasserstoffatom bzw. eine nukleophile Ethylgruppe angegriffen haben.

3.1.4 Charakterisierung von Pentafluorphenylxenon(II)fluorid durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Es gibt bisher noch keine Kristall- und Molekülstrukturdaten zu neutralen Organoxenonhalogeniden, da frühere Kristallisationsversuche nicht zum Erfolg führten. In dieser Arbeit sollte nochmals versucht werden $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ aus Lösung zu

kristallisieren. Diese Verbindung kann bei tiefen Temperaturen in Lösemitteln wie CH_2Cl_2 und PFP ohne Zersetzung gehandhabt werden.

Die Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ wurde von Theißen durch die heterogene Umsetzung von unlöslichem $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit „nacktem“ Fluorid $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in dem schwach koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ beschrieben (Gl. 71).^[115]



Da die Reaktion an der Oberfläche von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ abläuft und $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ in Lösung geht, dauert die Reaktion 2 d. Durch die lange Reaktionszeit entstanden durch Zersetzung $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ mit einer molaren Gesamtmenge von etwa 30%. Die Mutterlauge wurde mit CsF versetzt um HF als $\text{Cs}[\text{HF}_2]$ nach zwei weiteren Tagen zu entfernen. Anschließend wurde bis zur Trockne eingeeengt und restliche Zersetzungsprodukte mit *n*-Pentan herausgewaschen.

In dieser Arbeit wurde die Umsetzung und Aufarbeitung modifiziert. Die Reaktion in CH_2Cl_2 wurde mit einem 1,5-fachen Überschuss an $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ durchgeführt, damit HF schon während der Reaktion entfernt wird. Nach 2 d wurde die Suspension mit einem Volumenäquivalent *n*-Pentan versetzt. In CH_2Cl_2 unlösliches $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{BF}_4]$ hat bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine geringere Dichte als das Lösemittel. Erst durch die Zugabe von *n*-Pentan konnte $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{BF}_4]$ sedimentiert werden und die Mutterlauge nach Zentrifugieren leicht vom Feststoff abgetrennt werden. Ein weiterer Aspekt für den *n*-Pentan-Zusatz besteht aber darin, dass überschüssiges $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in einem 1:1 Gemisch von CH_2Cl_2 und *n*-Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unlöslich ist und der Überschuss abgetrennt werden kann. Die Mutterlauge wurde im Feinvakuum bei -55 bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Trockne eingeeengt. Das resultierende weiße Pulver wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und langsam im Feinvakuum bei -55 bis $-45\text{ }^\circ\text{C}$ aufkonzentriert. Nach 8 h hatten sich farblose, klare rechteckige Plättchen mit einer Dimension von 1 bis 2 mm Kantenlänge gebildet. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und ein Kristall zur Strukturuntersuchung eingesetzt. Die Einkristall-Röntgenstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ stellt das erste Beispiel für ein Organoxenonhalogenid dar.

Ein alternativer Syntheseweg zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ wurde ferner untersucht. Die oben beschriebene sehr langsame Heterogenreaktion sollte dabei durch eine wesentlich schnellere Synthese ergänzt werden. Dabei sollte eine homogene Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ zum Ziel führen. Als Lösemittel für $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ wurde

gut koordinierendes $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ gewählt. Da sich jedoch $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -78°C als schwer löslich erwies, wurde eine Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ mit einer Lösung von überschüssigem $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in CH_2Cl_2 bei -78°C umgesetzt. Schon nach 20 Minuten war der Umsatz mit einem Gehalt von 95% $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$, 5% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und Spuren C_6F_6 vollständig. Das Koprodukt $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{BF}_4]$ war in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei -78°C unlöslich.

Das Molekül $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 12,2038(3) \text{ \AA}$, $b = 9,9596(3) \text{ \AA}$, $c = 13,0904(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101,1400(10)^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Sie enthält zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung sind in Tab. 1 zusammengefasst. Abb. 3-5 zeigen wichtige Molekülparameter der beiden symmetrieunabhängigen $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ Moleküle und auch die intermolekularen Wechselwirkungen. Die vollständige Liste der Molekülparameter befindet sich im Anhang (Kap. 7).

Die beiden $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ Moleküle unterscheiden sich im Wesentlichen in ihren intermolekularen Kontakten. Molekül 1 weist einen schwachen intermolekularen Kontakt zu dem an Xe^2 gebundenen Fluoratom F^{11} auf ($\text{Xe}^1 \cdots \text{F}^{11}$: $3,036(1) \text{ \AA}$), wohingegen Molekül 2 zwei signifikant längere Kontakte zu Fluoratomen bildet ($\text{Xe}^2 \cdots \text{F}^1$: $3,261(1) \text{ \AA}$; $\text{Xe}^2 \cdots \text{F}^1$: $3,288(1) \text{ \AA}$). Zwei Moleküle mit Xe^2 bilden einen Xe_2F_2 -Vierring ($\text{Xe}^2 \cdots \text{F}^{11}$: $3,288(1) \text{ \AA}$). Ein weiterer Kontakt zu Xe^2 wird durch das an Xe^1 gebundene F^1 -Atom ausgebildet ($\text{Xe}^2 \cdots \text{F}^1$: $3,261(1) \text{ \AA}$). Der Abstand des an Xenon kovalent gebundenen Fluoratoms ist mit $2,172(1) \text{ \AA}$ bei $\text{Xe}^1\text{--F}^1$ bzw. $2,182(1) \text{ \AA}$ bei $\text{Xe}^2\text{--F}^{11}$ länger als in XeF_2 (Xe--F : $2,00(1) \text{ \AA}$)^[41] und signifikant kürzer als die Summe ($3,63 \text{ \AA}$) der Van der Waals Radien von Fluor ($1,47 \text{ \AA}$) und Xenon ($2,16 \text{ \AA}$).^[133] Nach Pauling korreliert die Bindungsordnung (BO) mit der Bindungslänge (r) gemäß:^[134]

$$\log(\text{BO}) = \frac{r(\text{BO}) - r(\text{BO} = 1)}{-0,60} \quad (72)$$

$r(\text{BO} = 1)$ für Xe--F : $1,83 \text{ \AA}$; $r(\text{BO})$ für Xe--F in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$: $2,17$ bzw. $2,18 \text{ \AA}$

Nach dieser Gleichung ergibt sich die Bindungsordnung Xe--F in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ zu $0,27$ bzw. $0,26$. Die Kovalenz der Xe--F -Bindung in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ wurde schon früher NMR-spektroskopisch durch die skalare Kopplung $^1J(\text{F-}^{129}\text{Xe})$ von 4014 Hz nachgewiesen.^[116] Theißen bestimmte den Xe--F -Abstand zu $2,13 \text{ \AA}$, indem er

experimentelle $^1J(\text{F}-^{129}\text{Xe})$ -Kopplungskonstanten von $[\text{FXe}]^+$ und XeF_2 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ durch lineare Regression korrelierte. Seine Vorhersage weicht um 0,04-0,05 Å ab.^[121] Die Xenon–Kohlenstoff-Abstände betragen 2,132(2) Å für $\text{Xe}^1\text{—C}^1$ und 2,128(2) Å für $\text{Xe}^2\text{—C}^{11}$. Kohlenstoff und Fluor bilden mit Xenon eine hypervalente, asymmetrische und lineare 3Z-4E Bindungstriade mit einem Winkel von 178,67(6) ° an Xe^1 bzw. 179,46(7) ° an Xe^2 . Die Planarität der $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Gruppen wurde durch die C–C–C–Xe-Diederwinkel ($\text{C}^3\text{—C}^2\text{—C}^1\text{—Xe}^1$: 179,23(14); $\text{C}^5\text{—C}^6\text{—C}^1\text{—Xe}^1$: –179,31(14) °; $\text{C}^{13}\text{—C}^{12}\text{—C}^{11}\text{—Xe}^2$: –177,19(16) °; $\text{C}^{15}\text{—C}^{16}\text{—C}^{11}\text{—Xe}^2$: 177,29(15) °) bestätigt.

Da es keine anderen Strukturdaten zu verwandten Organoxenon(II)fluoriden gibt, wird $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ mit dem symmetrischen linearen Molekül XeF_2 ^[41] und der ionischen Verbindung $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ ^[96] verglichen. In Xenondifluorid ist der Xe–F-Abstand mit 2,00(1) Å signifikant kürzer als in der schwächeren Xe–F-Bindung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$. Die kürzesten intermolekularen $\text{Xe}\cdots\text{F}$ -Kontakte in XeF_2 betragen 3,64(1) Å und sind vernachlässigbar, da sie der Summe (3,63 Å) der Van der Waals Radien von Fluor und Xenon entsprechen. Wird die BO von Xe–F in Xenondifluorid mit $r(\text{BO}) = 2,00$ Å berechnet, so resultiert eine BO von 0,52 (Gl. 72). In $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ ist der kürzeste $\text{Xe}\cdots\text{F}$ -Abstand mit 2,672(5) Å wie erwartet bedeutend länger als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$. Die Xe–C-Bindung in dem Salz ist mit 2,082(5) Å deutlich kürzer als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$. Die BO $\text{Xe}\cdots\text{F}$ im Salz beträgt nur 0,04 (Gl. 72).

Die Gasphasenmolekülstruktur wurde mit der DFT Methode SVWN und dem Basissatz SDD berechnet. Ferner werden in Abb. 6 die wichtigsten NBO-Ladungen angegeben. Die Gasphasenberechnung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ weist im Vergleich zu den experimentellen Werten im Kristall mit 2,08 Å einen kürzeren Xe–F- und mit 2,18 Å einen etwas längeren Xe–C-Abstand auf. Der C–Xe–F-Bindungswinkel beträgt wie erwartet 180,0 ° (Abb. 6). Signifikante intermolekulare Kontakte im Feststoff, welche zu einer längeren Xe–F- und somit kürzeren Xe–C-Bindung führen, können die Unterschiede zur Gasphase erklären. Die NBO-Ladungen zeigen, dass das Xenonatom (NBO: +0,97) eine hohe positive Partialladung besitzt und Xenon-gebundenes Fluor (NBO: –0,64) eine deutlich negativere Partialladung trägt als die C_6F_5 -Gruppe (NBO: –0,33). Das *ipso*-C¹-Atom stabilisiert die Xe–C-Bindung mit seiner negativen Partialladung (NBO: –0,37) durch eine elektrostatische Bindungskomponente.

Tab. 1 Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von C_6F_5XeF

	C_6F_5XeF
Empirische Formel	C_6F_6Xe
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$\left\{ \begin{array}{l} a = 12,2038(3) \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ \\ b = 9,9596(3) \text{ \AA}; \beta = 101,1400(10)^\circ \\ c = 13,0904(4) \text{ \AA}; \gamma = 90^\circ \end{array} \right.$
Temperatur	$173 \pm 2 \text{ K}$
Z	8
Dichte (berechnet)	$2,701 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$4,468 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1152
Kristallabmessungen	$0,32 \cdot 0,26 \cdot 0,16 \text{ mm}^3$
Röntgenstrahlung	$MoK_\alpha (\lambda = 0,71073 \text{ \AA})$
Bereich für die Datensammlung (θ)	$2,09^\circ \text{ bis } 30,46^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17; -13 \leq k \leq 14; -18 \leq l \leq 18$
Gesammelte Reflexe	34807
Unabhängige Reflexe	4724 [$R_{(int)} = 0,0360$]
Daten / Einschränkungen / Parameter	4416 / 0 / 236
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinster Quadrate gegen F^2
Restelektronendichte	$0,823 \text{ und } -0,492 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Qualität der Verfeinerung gegen F^2	1,091
Finale R Indizes	$R_1 = 0,0180; wR_2 = 0,0431$

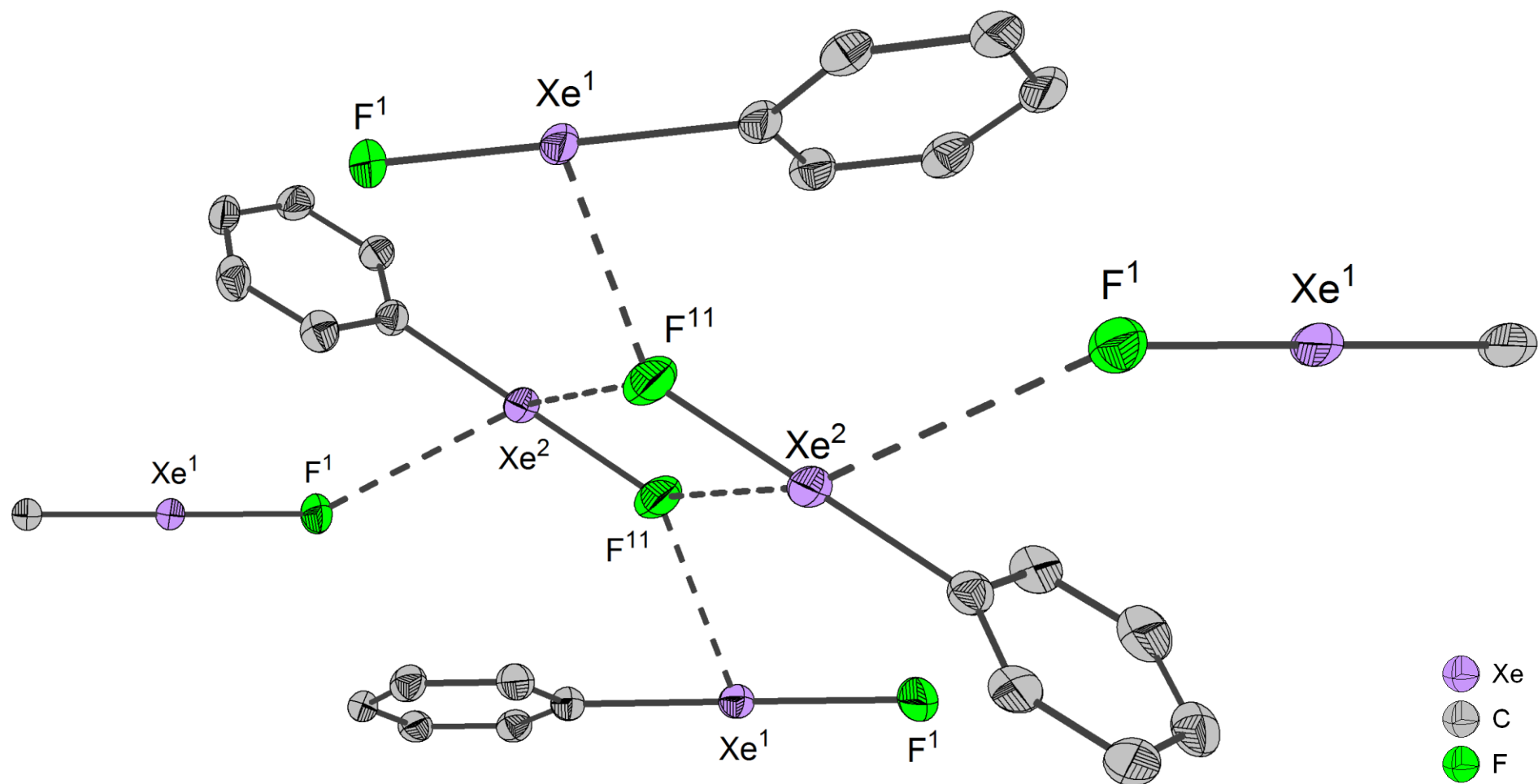


Abb. 3 Molekülstruktur und Packung von C_6F_5XeF (Ringfluoratom sind nicht abgebildet)
Ausgewählte intermolekulare Abstände (in Å): Xe¹...F¹¹: 3,036(1); Xe²...F¹: 3,261(1); Xe²...F¹¹: 3,288(1).

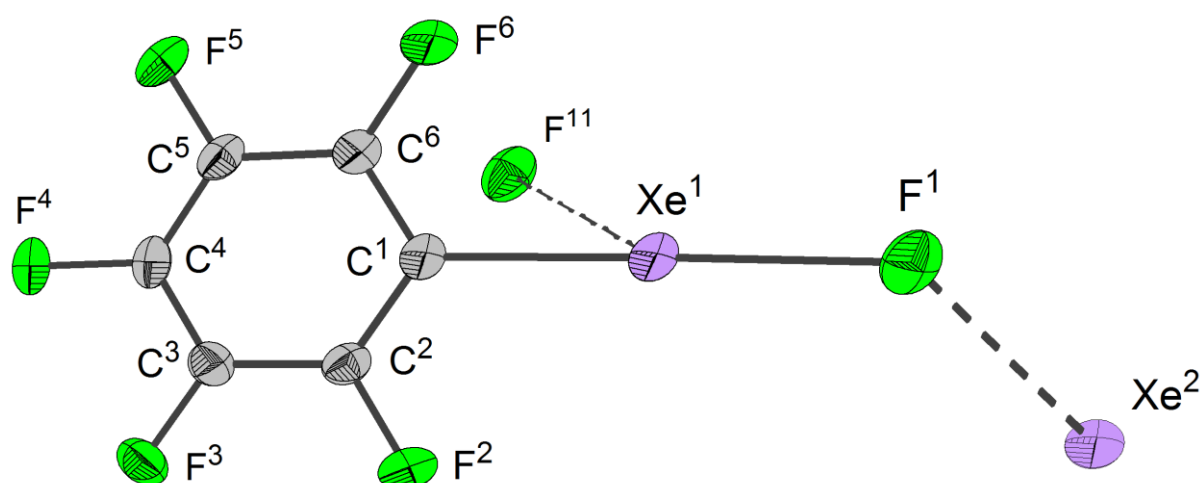


Abb. 4 Molekülstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ (Xe^1 -Molekül)

Ausgewählte Abstände (in Å) und (Dieder-)Winkel (in °):

$\text{Xe}^1\text{--F}^1$: 2,172(1); $\text{Xe}^1\text{--C}^1$: 2,132(2); $\text{C}^1\text{--Xe}^1\text{--F}^1$: 178,67(6);

$\text{C}^3\text{--C}^2\text{--C}^1\text{--Xe}^1$: 179,23(14); $\text{C}^5\text{--C}^6\text{--C}^1\text{--Xe}^1$: -179,31(14).

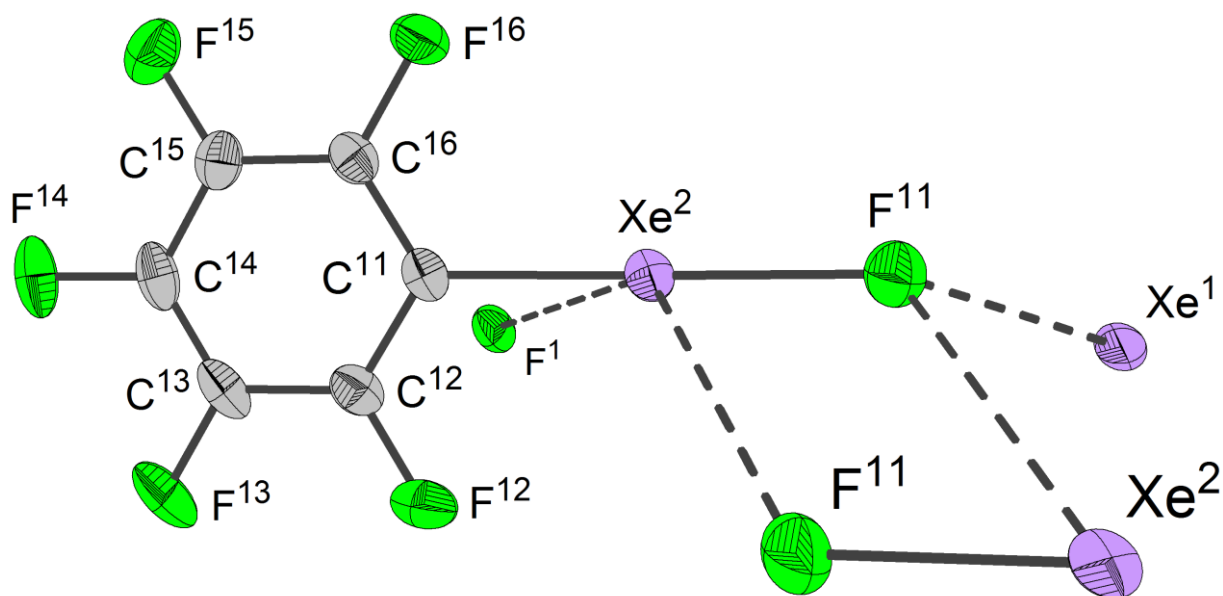


Abb. 5 Molekülstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ (Xe^2 -Molekül)

Ausgewählte Abstände (in Å) und (Dieder-)Winkel (in °):

$\text{Xe}^2\text{--F}^{11}$: 2,182(1); $\text{Xe}^2\text{--C}^{11}$: 2,128(2); $\text{C}^{11}\text{--Xe}^2\text{--F}^{11}$: 179,46(7);

$\text{C}^{13}\text{--C}^{12}\text{--C}^{11}\text{--Xe}^2$: -177,19(16); $\text{C}^{15}\text{--C}^{16}\text{--C}^{11}\text{--Xe}^2$: 177,29(15).

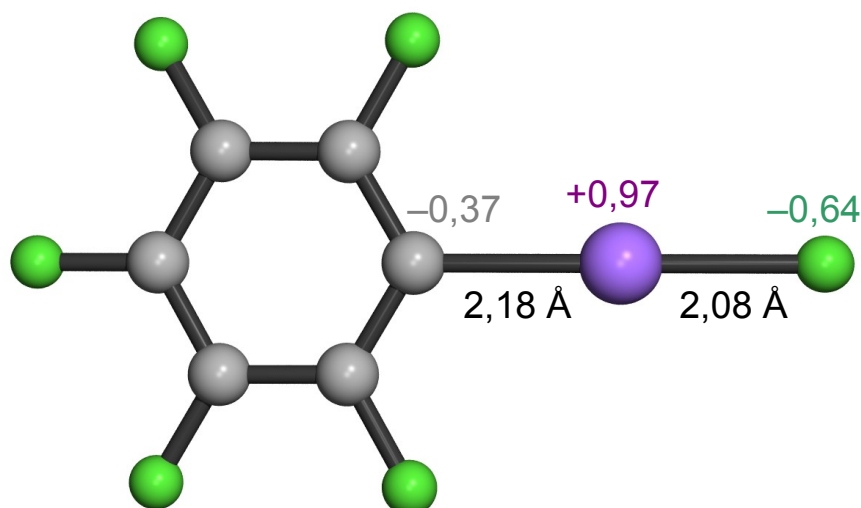
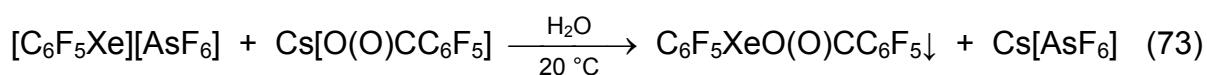


Abb. 6 Berechnete (Methode: SVWN; Basissatz: SDD) Gasphasenstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ mit ausgewählten NBO-Ladungen und Bindungsabständen.

3.1.5 *Bis(pentafluorphenylxenon(II))tetrafluorterephthalat*

Das Molekül $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ wurde 1993 durch die Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit $\text{Cs}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5]$ in H_2O bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert (Gl. 73). Das Produkt fiel dabei quantitativ als weißer Feststoff aus und konnte ohne signifikanten Zerfall isoliert werden. Als Feststoff zeigte $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ einen Zersetzungspunkt von $85 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ (DTA) und konnte bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Tage ohne Zerfall gelagert werden. Es löste sich gut in CD_2Cl_2 und CD_3CN und zerfiel in beiden Lösemitteln bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ nach 18,6 h bzw. 10 h fast vollständig zu dem Hauptprodukt $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$, neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{OD}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{D}$.^[112, 120]

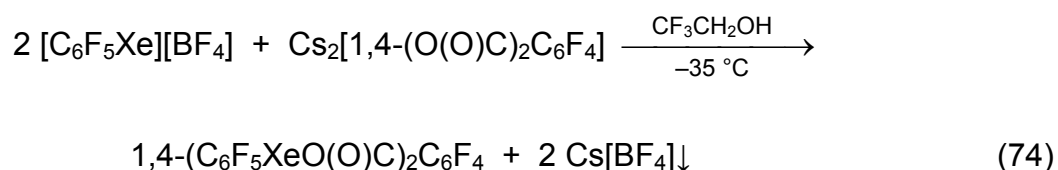


Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit bestand darin, das erste Molekül mit zwei C–Xe–O-Bindungstriaden nämlich $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ zu synthetisieren. Es wäre der erste Vertreter mit zwei Xe(II)-Atomen gebunden an ein difunktionelles Nukleophil. Aus Vorarbeiten von Klose war bereits bekannt, dass die zu Gl. (73) analoge

Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ mit einem Äquivalent $\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in H_2O nicht zum Erfolg führte. Obwohl ein in H_2O ebenfalls unlösliches Produkt spontan ausfiel, konnte es trotz schneller Aufarbeitung nicht ohne Zersetzung isoliert werden. Deswegen wurden neue alternative Wege mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ und $\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ bzw. $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in den Lösemitteln $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CN und CH_2Cl_2 untersucht.

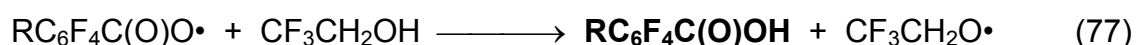
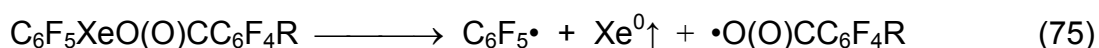
3.1.5.1 Synthese von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

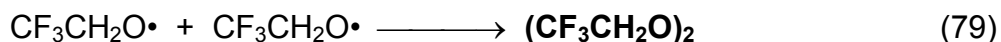
Die Synthesestrategie bei der 2:1 Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ beruht auf der Unlöslichkeit des Koproduktes $\text{Cs}[\text{BF}_4]$. Das gewünschte Produkt $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ sollte in Lösung bleiben und vom Feststoff getrennt und isoliert werden können (Gl. 74).



Für die Wahl von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ als Lösemittel sprach, dass sich die Ausgangsverbindung $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ selbst bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ nur langsam zersetzte (5% Zersetzung nach 1 d, Kap. 3.1.1.1). Obwohl das Produkt in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ gebildet wurde, aber erwies sich dieser Syntheseweg dennoch als ungeeignet. Obwohl die Unlöslichkeit des Koproduktes $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ durch die ^{19}F -NMR-Spektroskopie gezeigt wurde, konnte dennoch zunächst kein Niederschlag beobachtet werden. Nach mehrmaligem Zentrifugieren bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ stellte sich heraus, dass der fein verteilte Feststoff $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ transparent suspendiert ist. Er setzte sich auch nach längerem Zentrifugieren nur langsam ab, was auf eine vergleichbare Dichte von Lösemittel und mikrokristallinen Partikeln schließen lässt. Nach insgesamt 5 h bei Temperaturen zwischen -35 und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde aus dem oberen Drittel der Mutterlauge eine Probe entnommen und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde kein $[\text{BF}_4]^-$ beobachtet, aber $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ hatte sich bereits zu einem signifikanten Teil zersetzt. Es

wurde zwar eine $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ - und C_6F_4 -Gruppe detektiert, jedoch betrug ihr Verhältnis nur 1,66 statt 2,00. Das Zersetzungsprodukt $1\text{-C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)CC}_6\text{F}_4\text{-4-C(O)OH}$ kann im schwach sauren Lösemittel $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (pK_S : 11,4)^[135] nicht von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ unterschieden werden. Tetrafluorterephthalsäure wurde nicht detektiert. Die Bildung von 38% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ entsprach dem fehlenden Anteil von 34% der $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Resonanzen in Bezug auf die C_6F_4 -Gruppe in $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$. Neben dem Oxidationsprodukt des Lösemittels, CF_3CHO (37%), hatte sich noch ein weiteres Derivat des Lösemittels gebildet, bei dem es sich um das Peroxid $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2$ (21%) handeln könnte. Alkylperoxide des Typs $\text{RCH}_2\text{O-OCH}_2\text{R}'$ haben allgemein vergleichbare O-O-Bindungsdissoziationsenergien von $155 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[136] Generell verstärkt eine stärker elektronenziehende Alkyl-Gruppe die O-O-Bindung. In $\text{CF}_3\text{O-OCF}_3$, was bei der Umsetzung von CF_3OF mit COF_2 bei 250-300 °C entsteht, erhöht sich die Bindungsdissoziationsenergie sogar auf $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[137] Im Gegensatz zu H_2O_2 zeigen Dialkylperoxide in oxidationsstabilen Lösemitteln bei 20 °C kaum Zerfall in elementaren Sauerstoff. Durch Thermolyse oder Photolyse entstehen vor allem Alkoxy-Radikale $\text{RCH}_2\text{O}\cdot$. Von Ethoxy-Radikalen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ist bekannt, dass sie miteinander unter Disproportionierung zu CH_3CHO und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ reagieren. In wässrigen Lösungen wird die Disproportionierung von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2$ durch die Zugabe von Metall-Kationen wie z. B. Fe^{2+} katalysiert.^[138] Die Zuordnung der unbekannten Substanz ($\delta(^{19}\text{F}) = -73,7 \text{ ppm}$) als der Ether $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, neben O_2 aus $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2$ entstanden, ist aufgrund der bekannten Eigenschaften von Dialkylperoxide unwahrscheinlich. Das Produktbild kann ausgehend von der homolytischen Spaltung einer C-Xe- und Xe-O-Bindung in $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ unter Bildung von elementarem Xenon und den entsprechenden Radikalen erklärt werden (Gl. 75), welche nachfolgend mit dem Lösemittel $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ reagieren oder rekombinieren können. Das folgende Reaktionsschema beschreibt den wahrscheinlichen Reaktionsablauf. Die beobachteten Zerfallsprodukte sind fett ausgezeichnet:

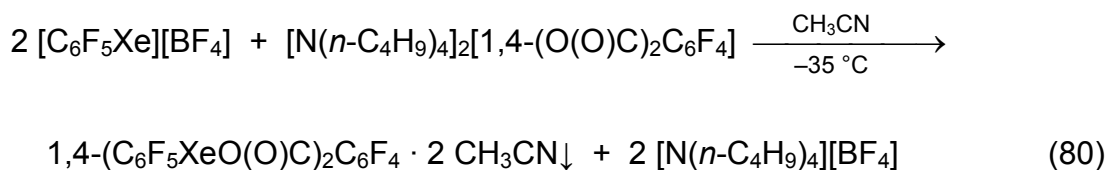




Das Lösemittel $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ wurde abdestilliert und der Rückstand im Feinvakuum bei maximal -20°C getrocknet. Der weiße Feststoff wurde in CH_3CN bei -40°C suspendiert. Er enthielt noch signifikante Mengen $[\text{BF}_4]^-$ und konnte nach mehrmaligem Waschen nicht frei von $[\text{BF}_4]^-$ isoliert werden. Auch in mehreren anderen Experimenten konnte $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ nach langem Zentrifugieren nicht von der Lösung vollständig abgetrennt werden. Die Filtration der kalten Suspension mit einem Teflon-Filter (Porengröße $50\ \mu\text{m}$) war ebenfalls nicht erfolgreich. Das Filtrat enthielt noch das sehr fein suspendierte mikrokristalline $\text{Cs}[\text{BF}_4]$. Weil das Produkt nicht rein isoliert werden konnte und die gewünschte Verbindung sich in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ schon bei -35°C zu schnell zersetzte, eignet sich dieser Syntheseweg nicht für die Darstellung von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$.

3.1.5.2 Synthese von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN

Bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{Cs}_2[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ wurde bei der Aufarbeitung eine geringe Löslichkeit von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN beobachtet. Diese Beobachtung wurde für die Entwicklung einer Synthese des Zielproduktes in CH_3CN genutzt. Die Ausgangsverbindungen sollten in CH_3CN bei tiefen Temperaturen umgesetzt werden. Dabei sollte dann $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ ausfallen. Da sich herausstellte, dass $\text{Cs}_2[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in CH_3CN bei 20°C unlöslich ist, musste zunächst ein lösliches Salz des difunktionellen $[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ -Anions dargestellt werden. Bei der 2:1 Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in CH_3CN bei -35°C bis -40°C entstand schon nach wenigen Minuten der voluminöse weiße Niederschlag von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$. In Lösung verblieb das lösliche $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ (Gl. 80).



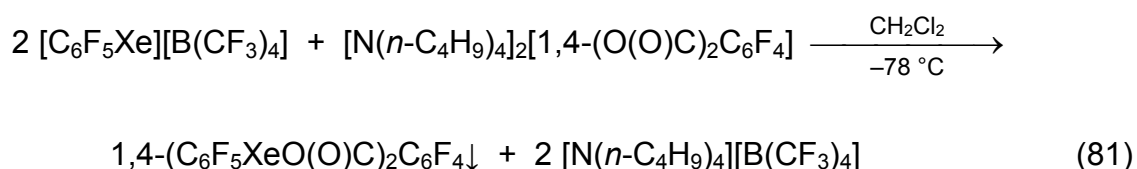
Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,23\text{ mg/mL}$ bzw. $1,48\text{ }\mu\text{mol/mL}$), konnte der Feststoff nach dem Isolieren ohne große Verluste mehrmals mit CH_3CN gewaschen werden bis weder $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ noch $[\text{BF}_4]^-$ im ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektrum detektiert werden konnten. $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ wurde 6 h im Feinvakuum bei -25 bis $-35\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und zum Zwecke der Portionierung des Produktes maximal 30 min lang bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gehandhabt bevor es bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde. Eine Probe wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ Raman-spektroskopisch untersucht. Es wurden die Streckschwingungen $\nu(\text{C-H})$ (2946 cm^{-1}) und $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2253 cm^{-1}) von CH_3CN im Feststoff detektiert. Selbst nach 20 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum konnte das wahrscheinlich kokristallisierte CH_3CN nicht entfernt werden. Beim Evakuieren bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ nahmen die Intensitäten der CH_3CN -Schwingungen ab und verschwanden nach 15 h vollständig. Jedoch war die Entfernung von CH_3CN verbunden mit einem signifikantem Zerfall von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ ($> 17\%$).

Das molare Verhältnis von bei -25°C evakuiertem $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ zu CH_3CN wurde aus einer anderen Probe mit 1:1,9 bestimmt. Dieser Feststoff wird im Folgenden vereinfacht als $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ beschrieben.

Obwohl $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ im Vakuum nicht von CH_3CN befreit werden konnte, ließ sich CH_3CN durch mehrfache Extraktion mit dem polaren Lösemittel CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig heraus waschen. Das Produkt erwies sich dabei als unlöslich in CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Nach 3 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum konnte CH_2Cl_2 vollständig entfernt werden ohne dass sich $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ zersetzte. Raman-spektroskopisch konnte weder die Anwesenheit von CH_3CN noch CH_2Cl_2 detektiert werden. Die Synthese von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN eignet sich somit gut, um das Zielprodukt in reiner Form in Abwesenheit von Lösemitteln zu isolieren.

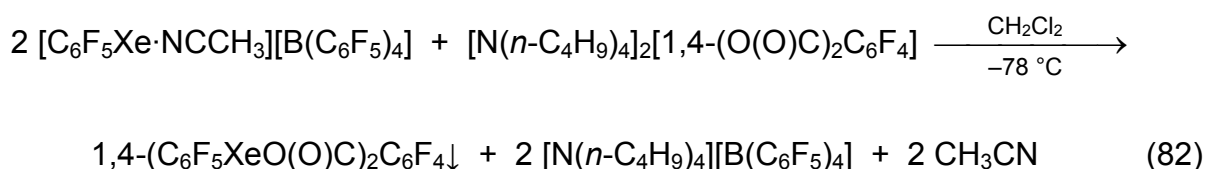
3.1.5.3 Synthese von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ in CH₂Cl₂

Durch Verwendung eines schwach koordinierenden Lösemittels wie z. B. CH₂Cl₂ sollte die Synthese und Isolierung von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ frei von koordiniertem CH₃CN möglich sein. Als CH₂Cl₂-lösliche Startverbindung mit dem [C₆F₅Xe]⁺-Kation kommen Salze mit schwach koordinierendem Anion wie z. B. [B(CF₃)₄][−] oder [B(C₆F₅)₄][−] in Frage.^[95, 98] Als eine kalte Lösung von [N(*n*-C₄H₉)₄]₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄] in CH₂Cl₂ zu einer kalten Suspension von schwach löslichem [C₆F₅Xe][B(CF₃)₄] in CH₂Cl₂ bei −78 °C im Verhältnis 1:2 gegeben wurde, bildete sich das unlösliche Produkt 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄. Das Koprodukt [N(*n*-C₄H₉)₄][B(CF₃)₄] verblieb zu einem großen Teil in Lösung (Gl. 81).



Nach neunmaligem Waschen des Feststoffes bei −40 °C mit CH₂Cl₂ enthielt die Mutterlauge immer noch kleine Mengen an [C₆F₅Xe]⁺ und [B(CF₃)₄][−]. Da [C₆F₅Xe][B(CF₃)₄] eine bessere Löslichkeit in PFB als in CH₂Cl₂ aufweist,^[95, 97] wurde der Feststoff noch viermal mit kaltem PFB bei −30 °C gewaschen. Auch danach konnte noch [C₆F₅Xe]⁺ und [B(CF₃)₄][−] detektiert werden. Da 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ in PFB unlöslich ist und die Ausgangsverbindung [C₆F₅Xe][B(CF₃)₄] im Feststoff eingeschlossen war, konnte das Produkt weder mit CH₂Cl₂ noch PFB effektiv gereinigt werden. In den PFB-Mutterlaugen wurde ¹H-NMR-spektroskopisch auch [N(*n*-C₄H₉)₄]⁺ nachgewiesen. Um die eingeschlossene Ausgangsverbindung effektiv herauszuwaschen wurde der Feststoff mit kaltem CH₃CN und anschließend mit kaltem CH₂Cl₂ gewaschen. Nach 1,5 h im Feinvakuum bei 0 °C wurde reines lösemittelfreies 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ isoliert.

Bei der analogen Reaktion mit [C₆F₅Xe·NCCH₃][B(C₆F₅)₄] in CH₂Cl₂ bei −78 °C war im Startmaterial ein CH₃CN-Molekül am [C₆F₅Xe]⁺-Kation koordiniert (Gl. 82).^[95, 98]



Bei der Aufarbeitung musste auch bei dieser Reaktion mit CH_3CN gewaschen werden, um Reste von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vollständig entfernen zu können. $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ wurde nach mehrmaligem Waschen mit CH_2Cl_2 frei von CH_3CN isoliert.

Da bei den Synthesen von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_2Cl_2 am Ende im Reinigungsschritt dennoch mit CH_3CN aufgearbeitet werden musste, ist dieser alternative Weg zu dem gewünschten Produkt nicht von Vorteil gegenüber der direkten Synthese in CH_3CN (Kap. 3.1.5.2). Die Produktqualität unterschied sich ebenfalls nicht merklich. Zudem mussten die Ausgangssubstanzen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ bzw. $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ selbst mit viel Aufwand aus $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ und $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ bzw. $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ isoliert werden. Daher sollte die Synthese von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ aus $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ und $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in CH_3CN erfolgen.

3.1.5.4 Thermische Stabilität von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ im festen Zustand

Das Zielprodukt fiel bei der Synthese in CH_3CN mit Acetonitril kokristallisiert als $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ an und konnte nach Extraktion mit CH_2Cl_2 Basen-frei als $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ isoliert werden. Der CH_3CN enthaltende Feststoff weist einen niedrigeren Zersetzungspunkt von 89°C (DSC, T_{onset}) auf im Vergleich zu 118°C (DSC, T_{onset}) im Basen-freien Produkt. Beide Feststoffe zersetzen sich ohne vorhergehenden Schmelzvorgang, also anders als $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ oder $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$.^[95]

Wenn $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ bei 20°C 30 min lang gelagert wurde, konnte anschließend noch kein Zerfall beobachtet werden. Nach zwei Wochen bei 20°C war die Verbindung hingegen vollständig zersetzt. Die saubere Eliminierung von Xe^0 führte ohne Nebenreaktion zum Diester $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$. Eine Probe von Basen-freiem $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ wurde bei 20°C in einer Glovebox gelagert und nach 1 d, 6 d und 10 d jeweils Raman-spektroskopisch kontrolliert. Nach 1 d blieb die Intensität der Streckschwingung $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ (180 cm^{-1}) unverändert, nach 6 d wurde eine kleine Intensitätsabnahme beobachtet und nach 10 d war sie fast verschwunden. Nach anschließendem Lösen des Feststoffes in $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$

bei 20 °C wurde 12% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ gefunden, welches aus der Solvolyse von noch intakten $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Gruppen resultierte. Demnach konnte noch maximal 6% $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ unzersetzt vorgelegen haben oder maximal 12% $1-\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_4-4-\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{F}_5$.

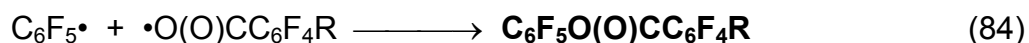
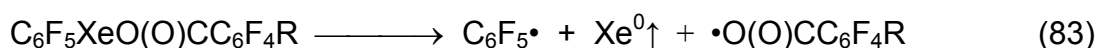
Im Vergleich zu $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ zeigte $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ einen niedrigeren Zersetzungspunkt von 85 ± 3 °C (DTA), aber konnte bei 20 °C mehrere Tage ohne Zerfall gelagert werden.^[112, 120] Die salzartige Verbindung $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ hat einen vergleichbaren Zersetzungspunkt wie $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ von 121 °C (DSC, T_{onset}), aber kann viele Monate lang unzersetzt bei 20 °C in einer Glovebox gelagert werden.^[95]

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wurden außerdem für $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ und $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ endotherme Prozesse bei 141 bzw. 145 °C (T_{onset}) beobachtet. Diese können dem Schmelzpunkt des Zersetzungsproduktes $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ zugeordnet werden. Eine isolierte Probe des reinen Diesters wies einen Schmelzpunkt von 141 °C (DSC, T_{onset}) bzw. 140 °C (visuell) auf.

3.1.5.5 Thermische Stabilität von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in Lösung

Es wurden nur wenige geeignete Lösemitteln für $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ gefunden. Untersucht wurden die Eigenschaften von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ gelöst in basischem CH_3CN (Schmp.: -46 °C) und in den schwach sauren fluorierten Alkoholen $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Schmp.: -44 °C) und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (Schmp.: -4 °C). Die thermische Stabilität nimmt in der Reihenfolge CH_3CN (1. IE: 12,20 eV; $1177 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[126] > $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (1. IE: 11,94 eV; $1152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[127] > $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1. IE: 11,49 eV; $1109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[127] ab, was parallel mit den ersten Ionisierungsenergien geht. In $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (pK_S : 11,4)^[135] wurde schon nach 20 min bei -40 °C die Bildung von 20% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bezogen auf $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ beobachtet, wohingegen in dem saureren Lösemittel $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (pK_S : 9,3)^[139] sich nach 20 min bei 0 °C nur 6% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bildete. Lösungen von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN bei -20 °C zeigten auch nach 4 h keine Zersetzung. Erst bei 20 °C wurde eine schnelle Reaktion mit dem Lösemittel beobachtet. Nach 5,5 h war $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$

vollständig zersetzt. Das resultierende Gemisch zeigte 24% 1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄, 43% 1-C₆F₅O(O)CC₆F₄-4-C(O)OH, 30% 1,4-(HO(O)C)₂C₆F₄ und 79% C₆F₅H. Das Fehlen von 30% der C₆F₅-Gruppen in der Bilanz könnte durch die Flüchtigkeit von C₆F₅H erklärt werden. Die Zersetzung läuft dabei unter Bildung von elementarem Xenon und der Radikale C₆F₅• und •O(O)CC₆F₄R ab. Diese können im Lösemittelkäfig rekombinieren oder auch mit dem Lösemittel unter Abstraktion eines Wasserstoffradikals zu C₆F₅H und HO(O)CC₆F₄R reagieren (R = –C(O)OXeC₆F₅, –C(O)OC₆F₅ oder –C(O)OH). Das Molekül mit zwei hypervalenten C–Xe–O-Bindungstriaden reagierte zum Hauptzerfallsprodukt 1-C₆F₅O(O)CC₆F₄-4-C(O)OH. Die Konkurrenz zwischen Rekombination (C₆F₅• + •O(O)CC₆F₄R) und der Reaktion mit dem Lösemittel war nahezu ausgeglichen. Lösemittelradikale könnten zu Succinonitril kombinieren, was jedoch nicht detektiert wurde. Das folgende Reaktionsschema soll den Zerfallsverlauf beschreiben. Die beobachteten Zerfallsprodukte sind fett ausgezeichnet:



R = –C(O)OXeC₆F₅, –C(O)OC₆F₅ oder –C(O)OH

Die thermische Stabilität von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ in CH₃CN ist deutlich geringer als die von [C₆F₅Xe][BF₄], wobei das Kation [C₆F₅Xe]⁺ im letzten Falle erst nach 67 d bei 20 °C vollständig zu C₆F₅H abreagiert war.^[97] In CF₃CH₂OH oder (CF₃)₂CHOH erwies sich [C₆F₅Xe][BF₄] als besonders stabil (Kap. 3.1.1.1).

3.1.5.6 NMR-spektroskopische Charakteristika von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄

Da nur in CH₃CN-Lösungen eine ausreichende Stabilität für längere NMR-Messungen an 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ gegeben war, aber darin die Löslichkeit bei –40 °C mit 1,23 mg/mL (1,48 µmol/mL) schlecht ist, mussten für NMR-spektroskopische Messungen nicht konventionelle Lösemittel bzw. Gemische gefunden werden. Saure Lösemittel wie aHF eignen sich nicht, weil durch Protonierung die Tetrafluorterephthalsäure entstehen würde neben dem Pentafluorphenylxenonium-Kation und dem Polyhydrogenfluorid-Anion [F(HF)_n][–]. In dem schwach sauren relativ oxidationsstabilen Alkohol (CF₃)₂CHOH ließ sich 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ bei 0 °C gut lösen, zeigte aber nach 20 min bereits 6% Zersetzung. Die Stabilität war allerdings deutlich höher als in CF₃CH₂OH (Kap. 3.1.5.5). Da der Schmelzpunkt von (CF₃)₂CHOH mit –4 °C relativ hoch liegt, eignete sich reines (CF₃)₂CHOH nicht als Lösemittel für längere NMR-spektroskopische Untersuchungen. Um den Schmelzpunkt von (CF₃)₂CHOH zu erniedrigen, wurde Acetonitril (Schmp.: –46 °C) zugesetzt. Dabei wurden drei Volumenverhältnisse von (CF₃)₂CHOH zu CH₃CN (2:1, 1:1 und 1:2) untersucht. In allen drei Fällen wurde der Gefrierpunkt weit unter dem von reinem Acetonitril abgesenkt (Schmp.: –83 °C {2:1}, –86 °C {1:1} und –67 °C {1:2}). Ein 1:1 (Vol.) Gemisch von (CF₃)₂CHOH und CH₃CN lieferte bei –30 °C eine hinreichende Stabilität und Löslichkeit für 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄, so dass neben ¹⁹F- auch qualitativ gute ¹³C- und ¹²⁹Xe-NMR-Spektren gemessen werden konnten. Nach 21 h bei –30 °C hatte sich 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ darin zu nur 3% zersetzt.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ setzt sich zum einen aus einem A₂BX₂-Spinsystem zusammen, welches beiden C₆F₅-Gruppen zugeordnet werden kann. Die beiden an Xenon gebundenen C₆F₅-Gruppen sind chemisch äquivalent. Es wird nur ein Satz an Verschiebungswerten für beide C₆F₅-Gruppen beobachtet. Durch Rotation der Terephthalat-Gruppen um die Xe–O-Bindungen erscheinen die Signale der C₆F₅-Gruppen jedoch verbreitert und schlechter aufgelöst als z. B. in [C₆F₅Xe][BF₄] im gleichen Lösemittelgemisch. Die hochfrequente *ortho*-F-Resonanz (F^{2,6}) erscheint als Multiplett mit ¹²⁹Xe-Satelliten (³J(F^{2,6}-¹²⁹Xe) = 81 Hz, *I* = ½, 26,44%), das *para*-Fluorsignal (F⁴) als Triplet (³J(F⁴-F^{3,5}) = 19 Hz) und das tieffrequente *meta*-Fluorsignal (F^{3,5}) als Multiplett. Eine konzentriertere Lösung in einem Gemisch aus (CF₃)₂CHOH und CH₃CN (2:1) bei –20 °C lieferte ein ¹⁹F-

Spektrum, in welchem F^4 ansatzweise in ein Triplet von Triplets aufgespalten wird (Abb. 7). Die zugehörigen ^{13}C -Satelliten ($I = \frac{1}{2}$, 1,11%) wurden ebenfalls detektiert ($^1J(F^2-C^2, F^6-C^6) = 252 \text{ Hz}$; $^1J(F^4-C^4) = 260 \text{ Hz}$; $^1J(F^3-C^3, F^5-C^5) = 259 \text{ Hz}$).

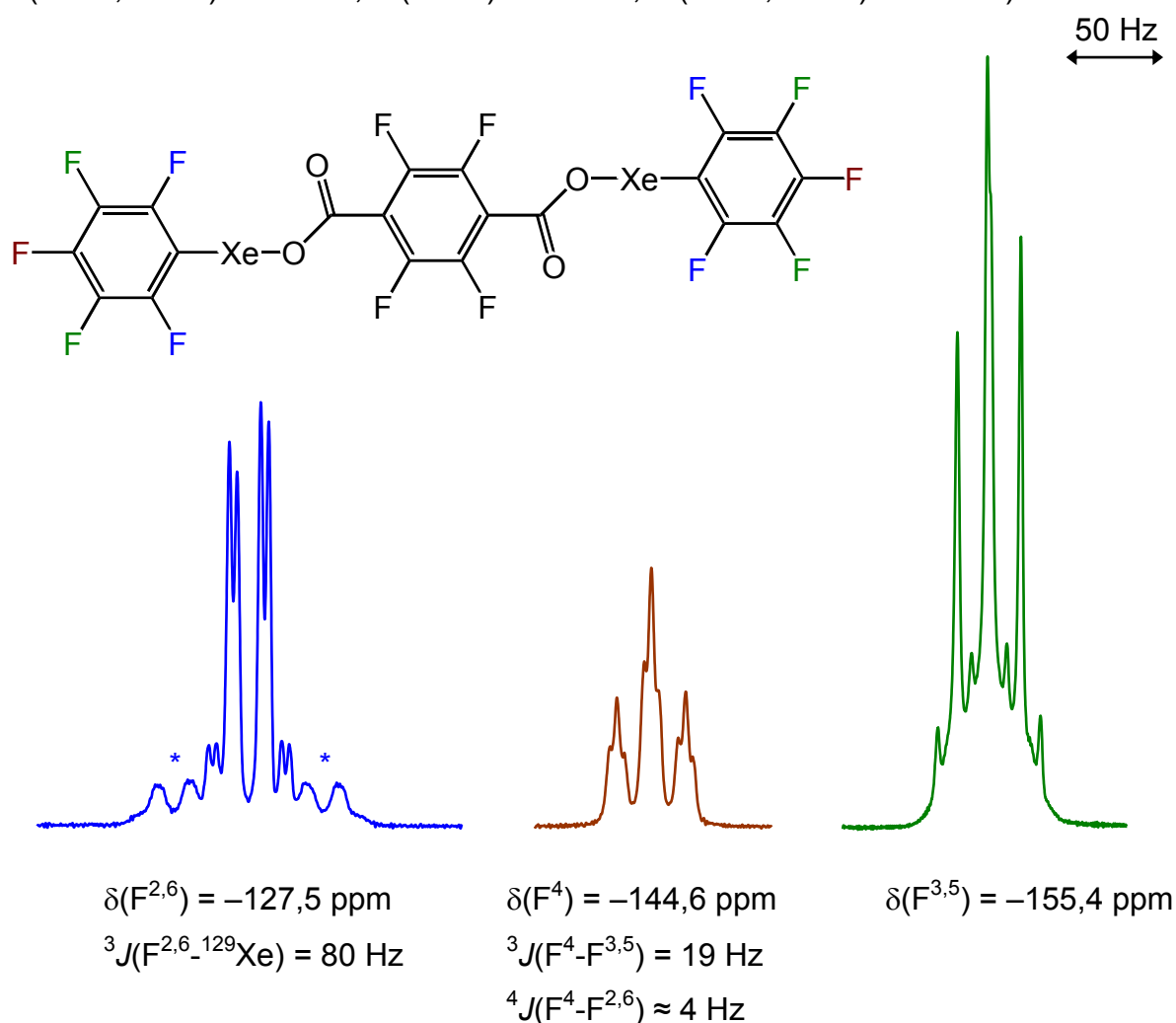


Abb. 7 ^{19}F -NMR-Resonanzen von $F^{2,6}$, F^4 und $F^{3,5}$ der $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Gruppen in $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH} / \text{CH}_3\text{CN}$ (2:1) bei -20°C . Die Sternchen * kennzeichnen die ^{129}Xe -Satelliten.

Die Tetrafluorterephthalat-Gruppe wird als ein Singulett mit der Intensität von vier Fluoratomen detektiert. Durch die Rotation der Gruppen um die $\text{Xe}-\text{O}$ -Bindungen beträgt die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der C_6F_4 -Gruppe in CH_3CN bei -40°C etwa 5 Hz, wohingegen im „nackten“ $[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ unter gleichen Messbedingungen $\Delta\nu_{1/2}$ nur 2 Hz beträgt. Abb. 14 in Kap. 4.2 zeigt die Bezeichnung der F^n - und C^n -Atome. In Tab. 2 ist eine Übersicht zu den ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ und verwandten Verbindungen in verschiedenen

Lösemitteln aufgelistet. Bei dem Vergleich der ^{19}F -NMR-Resonanzen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Verbindungen untereinander sind zwei Daten von besonderem Interesse. Der Verschiebungswert von F^4 in $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe-L}$ ändert sich signifikant in Abhängigkeit von der Natur des Liganden L und dessen Bindung an Xe(II). In einem hypothetisch nackten $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation wird die C_6F_5 -Gruppe durch das elektrophile Xenon-Zentrum stark polarisiert, so dass die Elektronen des σ -Gerüsts in Richtung Xe(II) verschoben werden. Die π -Elektronen der C_6F_5 -Gruppe hingegen werden durch die polarisierende Wirkung des Xe(II)-Substituenten hin zum *ipso*-C-Atom (C^1) verschoben. Die π -Elektronendichten wurden für $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$, welches sich analog zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeL}$ verhält, berechnet und zeigen, dass dabei eine Ladungsalternanz in der Reihenfolge $\text{C}^1 > \text{C}^{3,5} > \text{C}^4 > \text{C}^{2,6}$ hin zum elektronenziehenden Zentrum erfolgt.^[140] Wird nun ein Nukleophil am $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation koordiniert, so nimmt die polarisierende Wirkung des Xenon-Zentrums auf den C_6F_5 -Ring umso mehr ab je stärker der Ligand Partialladung auf Xe(II) überträgt. Am deutlichsten kann dieser Effekt im Falle des *para*-F-Atoms (F^4) beobachtet werden. Für F^4 resultiert eine Abschirmung im ^{19}F -NMR-Spektrum (Tab. 3). Ein relativ „nacktes“ $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation wird im Lösemittel aHF oder z. B. mit dem sehr schwach koordinierenden Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ in PFB beobachtet. Wenn CH_3CN an Xenon koordiniert ist, verschiebt sich $\delta(\text{F}^4)$ deutlich zu tieferen Frequenzen. Bei Gegenanionen wie $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ und schwächer koordinierenden Anionen unterscheiden sich die NMR-Daten in CH_3CN praktisch nicht, da das Koordinations-Gleichgewicht $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+\cdots\text{A}^-] / [\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+\cdots\text{NCCH}_3]$ zu Gunsten von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3]^+$ verschoben ist. Am Kation koordiniertes Acetonitril wird dagegen in den Salzen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{HF}_2]^{[141]}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{OTeF}_5]^{[142]}$ von den Anionen $[\text{HF}_2]^-$ bzw. $[\text{OTeF}_5]^-$ teilweise verdrängt. Hydrogendifluorid und Teflat sind somit keine schwach koordinierenden Anionen. Bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeL}$ mit L gleich $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}$, Cl, F, CN, C_6F_5 und 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ resultierten Moleküle mit hypervalenten 3Z-4E-Bindungstriaden C–Xe–L. Bei diesen ist $\delta(\text{F}^4)$ noch zu tieferen Frequenzen verschoben als in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3]^+$.

Eine weitere Aussage über die Wirkung von Liganden L an Xenon liefert die 3J -Spin-Spin-Kopplung von $\text{F}^{2,6}$ mit ^{129}Xe . Es konnte durch zahlreiche Messungen gezeigt werden, dass eine größere Kopplungskonstante bei stärker koordinierten bzw. gebundenen Liganden beobachtet werden kann. Den gleichen Trend für $^3J(\text{F}^{2,6}\text{-}^{129}\text{Xe})$ -Kopplungskonstanten wie bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeL}$ zeigen auch Verbindungen des Typs 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{XeL}$.^[113] Die $^3J(\text{F}^{2,6}\text{-}^{129}\text{Xe})$ -Kopplungskonstanten bei den

Diarylxenon-Verbindungen bilden dabei eine Ausnahme. Sie sind mit ihrer symmetrischen molekularen Struktur relativ klein.^[116] 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ kann anhand der ¹⁹F-NMR-Daten wie C₆F₅XeO(O)CC₆F₅ in die Reihe der molekularen Verbindungen eingeordnet werden. Die ¹⁹F-NMR-Daten beider Verbindungen unterscheiden sich nur geringfügig. Die Spektren wurden zwar bei unterschiedlichen Temperaturen bei –40 °C bzw. –10 °C gemessen, aber es ist von C₆F₅Xe-Verbindungen bekannt, dass die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur eine kleine Temperaturabhängigkeit aufweisen (Tab. 3). Werden ¹⁹F-NMR-Daten von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ mit denen der ionischen Verbindung [C₆F₅Xe][BF₄] - beide in CH₃CN bei –40 °C - verglichen, zeigt sowohl der Verschiebungswert von F⁴ als auch die Kopplung ³J(F^{2,6}-¹²⁹Xe), dass im Falle von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ eine ausgeprägte Elektrophil-Nukleophil-Wechselwirkung vorliegt. Man kann also die C–Xe–O-Bindungstriade als asymmetrische hypervalente 3Z-4E-Bindung beschreiben. Dabei darf die signifikante polare Komponente in der Xe–O-Bindung jedoch nicht vernachlässigt werden. Die chemische Verschiebung von F⁴ ist in 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ um 4,0 ppm zu tieferen Frequenzen verschoben und die ³J(F^{2,6}-¹²⁹Xe)-Kopplung mit 85 Hz ist 17 Hz größer als in [C₆F₅Xe][BF₄]. In C₆F₅XeF ist obige Kopplungskonstante mit 81 Hz von vergleichbarer Größenordnung und δ(F⁴) ist nur 0,6 ppm tieffrequenter verschoben. Die Kovalenz in der Xe–F-Bindung von C₆F₅XeF konnte durch die skalare Kopplung ¹J(F-¹²⁹Xe) von 4014 Hz nachgewiesen werden.^[116]

Wird der chemische Verschiebungswert der Tetrafluorterephthalat-Gruppe in 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ (CH₃CN bei –40 °C) mit dem im [1,4-(O(O)C)₂C₆F₄]²⁻-Anion eines Salzes verglichen, verschiebt er sich mit δ(¹⁹F) = –142,4 ppm um 3,3 ppm deutlich zu höheren Frequenzen. Die Tetrafluorterephthalat-Gruppe in 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ besitzt demnach einen geringeren anionischen Charakter, da ein Teil der negativen Ladung auf die C₆F₅Xe-Gruppen übertragen wird. Die Singulettss der Tetrafluorphenylen-Einheit kommen im Falle von 1,4-(HO(O)C)₂C₆F₄ (δ(¹⁹F) = –138,9 ppm) und 1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄ (δ(¹⁹F) = –135,0 ppm) noch hochfrequenter.

Lösungen von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ in Gemischen von CH₃CN und fluorierten Alkoholen zeigen ¹⁹F-NMR-spektroskopisch eine hochfrequente Verschiebung der Resonanzen bezogen auf reine CH₃CN-Lösungen. Dabei verschiebt sich δ(F⁴) am stärksten. In CH₃CN beträgt die chemische Verschiebung von F⁴ –146,3 ppm, in

einem 1:1 bzw. 1:2 Gemisch von CH_3CN und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ $-145,1$ bzw. $-144,6$ ppm, in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $-143,1$ ppm und in $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ $-142,8$ ppm. Parallel dazu nimmt die Kopplung $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe})$ in dieser Reihe schrittweise von 85 Hz bis hin zu 77 Hz ab. Diese Tendenz kann damit erklärt werden, dass die sauren Alkohole $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Wasserstoffbrücken zu den C=O- und C–O-Sauerstoffatomen ausbilden können. Dadurch wird die Nukleophilie der Carboxylat-Gruppen herabgesetzt und die Wechselwirkung der Tetrafluorterephthalat-Einheit mit der Pentafluorphenylxenonium-Einheit reduziert. Das geht einher mit einer Vergrößerung des polaren Anteils in den Xe–O-Bindungen von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$. In $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ erscheint $\delta(\text{F}^4)$ von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $-139,6$ ppm um 3,5 ppm entschirmt und $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe})$ ist mit 63 Hz um 15 Hz kleiner im Vergleich zu $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$. Im Einklang mit dem größeren polaren Anteil der Xe–O-Bindungen nähert sich die chemische Verschiebung der Tetrafluorterephthalat-Gruppe in $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ der von $[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ kann zudem auch die bessere Löslichkeit von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in Gegenwart dieser Alkohole erklären.

Die ^{129}Xe -NMR-Resonanz ($\delta = -3857$ ppm) von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ wurde in einem 1:1 Gemisch von CH_3CN und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ bei -30 °C erhalten. Das Signal spaltet nur durch Kopplung mit $\text{F}^{2,6}$ der C_6F_5 -Gruppen in ein Triplett auf. Erwartet wurde ein Triplett von Triplets von Dubletts. Die $^3J(\text{Xe}-\text{F}^{2,6})$ -Kopplungskonstante beträgt 81 Hz. Unter gleichen Messbedingungen wird das Xenonatom in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ ($\delta = -3825$ ppm) entschirmt gefunden und die Kopplung von ^{129}Xe zu $\text{F}^{2,6}$ ist um 11 Hz kleiner. Die zu $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ verwandte Verbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ hat in CH_3CN bei -10 °C einen vergleichbaren Verschiebungswert ($\delta = -3859$ ppm).^[120]

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in einem 1:1 Gemisch von CH_3CN und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ bei -30 °C ergab, dass das Xenon-gebundene C^1 -Atom aussagekräftige NMR-Informationen liefern kann. Das C^1 -Signal weist eine hochfrequenter Verschiebung ($\delta(\text{C}^1) = 89,2$ ppm) und eine größere skalare Kopplung zu ^{129}Xe ($^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 168$ Hz) auf verglichen mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ ($\delta(\text{C}^1) = 84,8$ ppm; $^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 132$ Hz). In $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei -60 °C ist C^1 sogar noch stärker entschirmt ($\delta(\text{C}^1) = 123,2$ ppm) und zeigt mit 315 Hz auch eine wesentlich größere $^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe})$ Kopplung.^[116]

Tab. 2 ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von 1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ und Vergleiche (δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	Lösemittel	T (°C)	C ₆ F ₅ -Gruppe					1,4-C ₆ F ₄ -Gruppe	
			F ^{2,6} (δ)	F ^{2,6} (J) ^a	F ⁴ (δ)	F ⁴ (J) ^b	F ^{3,5} (δ)	F ^{2',6'} (δ)	F ^{3',5'} (δ)
1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	CH ₃ CN	−40	−128,7	85	−146,3	20	−156,6	−142,4 ^c	
1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	(CF ₃) ₂ CHOH/CH ₃ CN ^d	−30	−127,9	81	−145,1	19	−155,8	−141,3	
1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	CF ₃ CH ₂ OH	−40	−127,2	78	−143,1	18	−154,4	−140,7	
1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	(CF ₃) ₂ CHOH	0	−128,2	77	−142,8	18	−154,0	−140,4	
C ₆ F ₅ XeO(O)CC ₆ F ₅ ^[120]	CD ₃ CN	−10	−128,3	84	−146,1	20; 4	−156,4		
[C ₆ F ₅ Xe][BF ₄]	CH ₃ CN	−40	−125,5	68	−142,3	20; 5	−155,1		
[C ₆ F ₅ Xe][BF ₄]	(CF ₃) ₂ CHOH/CH ₃ CN ^d	−30	−125,7	70	−142,3	20; 5	−154,7		
[C ₆ F ₅ Xe][BF ₄]	CF ₃ CH ₂ OH	−30	−124,8	63	−139,6	19	−152,6		
[C ₆ F ₅ Xe][BF ₄]	(CF ₃) ₂ CHOH	0	−124,6	61	−137,6	18; 6	−151,0		
1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	CH ₃ CN	−40	−152,0		−156,8	21	−161,8		−135,0
1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	(CF ₃) ₂ CHOH/CH ₃ CN ^d	−40	−152,0		−156,6	21	−161,9		−134,7
1-C ₆ F ₅ O(O)CC ₆ F ₄ -4-C(O)OH	CH ₃ CN	−40	−152,2		−157,0	21	−161,9	−135,8	−138,9
1-C ₆ F ₅ O(O)CC ₆ F ₄ -4-C(O)OH	(CF ₃) ₂ CHOH/CH ₃ CN ^d	−40	−152,1		−157,1	21	−162,2	−135,7	−140,6
1,4-((CF ₃) ₂ HCO(O)C) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ ^e	(CF ₃) ₂ CHOH/CH ₃ CN ^d	−40							−135,4
1,4-(HO(O)C) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	CH ₃ CN	−40							−138,9
1,4-(HO(O)C) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	CF ₃ CH ₂ OH	−40							−137,9
[N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄] ₂ [1,4-(O(O)C) $_2\text{C}_6\text{F}_4$]	CF ₃ CH ₂ OH	−40							−141,5
[N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄] ₂ [1,4-(O(O)C) $_2\text{C}_6\text{F}_4$]	CH ₃ CN	−40							−145,7 ^f

^a $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe})$; ^b $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5})$; ^c $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6})$; ^d $\Delta\nu_{1/2} = 5 \text{ Hz}$; ^e 1:1 (Vol.) Gemisch; ^f $\delta(\text{CF}_3) = -72,4 \text{ ppm}$; $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$

Tab. 3 ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Verbindungen aufgelistet nach fallendem $\delta(\text{F}^4)$ -Wert (δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	Lösemittel	T (°C)	$\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Gruppe			
			$\text{F}^{2,6}$ (δ)	$\text{F}^{2,6}$ (J) ^a	F^4 (δ)	$\text{F}^{3,5}$ (δ)
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]^{[95]}$	aHF	−40	−123,6	58	−138,2	−151,8
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]^{[95]}$	PFB	−40	−124,3	63	−138,9	−152,3
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	−30	−124,8	63	−139,6	−152,7
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]^{[95]}$	CH_3CN	24	−124,8	67	−141,9	−154,7
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]^{[95]}$	CH_3CN	−40	−125,5	68	−142,3	−154,5
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{OTeF}_5]^{[142]}$	CH_3CN	−40	−127,3	74	−144,1	−156,2
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{HF}_2]^{[141]}$	CH_3CN	24	−127,1	73	−144,6	−156,1
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5^{[120]}$	CD_3CN	−10	−128,3	84	−146,1	−156,4
$1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$	CH_3CN	−40	−128,7	85	−146,3	−156,6
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$	CH_3CN	−40	−130,3	91	−146,7	−156,4
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}^{[114]}$	CH_2Cl_2	−60	−130,8	94	−146,2	−155,5
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}^{[116]}$	CH_2Cl_2	−80	−129,3	81	−146,9	−156,5
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}^{[115]}$	CH_2Cl_2	−80	−131,5	87	−147,5	−156,4
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$	CD_3CN	−40	−131,8	43	−153,8	−158,7
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}^{[116]}$	CH_2Cl_2	−80	−133,1	43	−154,1	−159,0
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{F}_3^{[116]}$	CH_2Cl_2	−80	−132,1	22	−155,8	−159,7

^a $^3J(\text{F}^{2,6}\text{-}^{129}\text{Xe})$

3.1.5.7 Raman-spektroskopische Charakteristika von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$

Im Raman-Spektrum von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ ist die intensivste Bande bei 180 cm^{-1} der Xe–C-Streckschwingung zuzuordnen. Zum Vergleich weist $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]^{[98]}$ mit der stärkeren 2Z-2E-Xe–C-Bindung einen höheren Wert von 205 cm^{-1} auf. Die Xe–C-Valenzschwingung fällt zusammen mit Deformationsschwingungen $\delta(\text{CCF})$ in der Ebene. Die Anwesenheit von CH_3CN in $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ hat eine vernachlässigbare Auswirkung auf die Lage der Xe–C-Streckschwingung (181 cm^{-1}). In $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{OTeF}_5]^{[142]}$, wo eine ausgeprägter ionische Xe⋯O-Wechselwirkung vorliegt ($\nu(\text{Xe–C}) = 193\text{ cm}^{-1}$) liegt

die Xe–C-Valenzschwingung zwischen der in 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ und [C₆F₅Xe][BF₄]. In einer früheren Arbeit konnten die Schwingungsbanden in [C₆F₅Xe][BF₄] und [C₆F₅Xe][OTeF₅] mit Hilfe von berechneten Raman-Frequenzen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Frequenzen in 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ wird durch Vergleich mit diesen ermöglicht und ferner durch Berechnungen unterstützt. Die berechneten Valenzschwingungen für $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ (176 cm⁻¹) und $\nu(\text{Xe}-\text{O})$ (445 cm⁻¹) ohne Berücksichtigung von Kombinationsschwingungen stimmen mit den experimentellen Werten gut überein. Zudem werden experimentelle und berechnete Daten von Cs₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄] für den Terephthalat-Teil hinzugezogen. In Tab. 4 sind die experimentellen Daten zusammengefasst. Die Schwingungen der hier nicht interessierenden Anionen [BF₄]⁻ und [OTeF₅]⁻ wurden nicht berücksichtigt.

Tab. 4 Raman-spektroskopische Daten von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ (**1**) im Vergleich mit Cs₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄] (**2**), [C₆F₅Xe][OTeF₅] (**3**) und [C₆F₅Xe][BF₄] (**4**) ($\bar{\nu}$ in cm⁻¹)

1^a	2^b	3^[142]	4^[98]	Zuordnung
1641 (7)	1642 (53)	1651 (<1)	1659 (10)	} $\nu(\text{C}-\text{C})$
1625 (15)	1626 (30)	1633 (2)	1637 (15)	
	1595 (6)			} $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
	1560 (3)			
	1516 (1)	1520 (1)	1523 (9)	} $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{F})$
		1431 (1)		
		1427 (4)		
		1418 (1)		
1409 (14)	1405 (17)			$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{F}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
1387 (11)	1390 (16)			} $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{F})$
1371 (2)	1366 (78)			
		1375 (1)		$\nu(\text{C}-\text{C})$
1336 (2)	1334 (11)			$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{F}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
1284 (7)	1297 (2)	1292 (5)	1286 (9)	} $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{F})$
		1281 (1)		
		1163 (1)		
		1160 (1)	1163 (12)	
1083 (9)	1110 (3)	1092 (22)		} $\nu(\text{C}-\text{F}) + \delta(\text{CCC})_{\text{e}}$
1071 (2)				

Tab. 4 Fortsetzung ...

1 ^a	2 ^b	3 ^[142]	4 ^[98]	Zuordnung
1017 (1)	1012 (5)			$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O}) + \delta(\text{CCC})_{\text{e.}}$
		982 (<1)		$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-F})$
	967 (1)	965 (<1)	957 (12)	
	839 (5)	832 (74)		$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-F}) + \delta(\text{CCC})_{\text{e.}}$
		829 (46)		
	797 (1)	813 (4)		
782 (30)		792 (33)	795 (14)	
764 (29)	767 (23)	765 (2)		$\delta(\text{CCC})_{\text{e.}}$
732 (9)		734 (7)		$\delta(\text{CCC})_{\text{n.e.}}$
720 (3)	673 (3)	724 (1)	709 (8)	
606 (1)		608 (4)	605 (10)	
		585 (9)	588 (61)	$\delta(\text{CCC})_{\text{e.}}$
488 (50)	504 (100)	491 (51)	494 (76)	
503 (6)	485 (3)			$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCF})_{\text{e.}}$
	456 (20)			$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCF})_{\text{n.e.}}$
440 (5)				$\nu(\text{Xe-O}) + \delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCC})_{\text{n.e.}}$
		439 (8)		$\nu(\text{Xe-O}) + \nu(\text{Te-O})$
	437 (10)		440 (35)	$\delta(\text{CCF})_{\text{e.}}$
410 (6)	405 (35)			$\delta(\text{CCC})_{\text{n.e.}}$
383 (5)		376 (3)	382 (32)	$\delta(\text{CCF})_{\text{e.}}$
		370 (4)	374 (12)	
347 (29)		325 (2)		
292 (5)	324 (19)	322 (1)		
278 (11)	283 (19)	277 (5)	277 (20)	
		232 (2)		
226 (2)		226 (2)		
	204 (12)			$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCF})_{\text{n.e.}}$
180 (100)		193 (100)	205 (100)	$\nu(\text{Xe-C}) + \delta(\text{CCF})_{\text{e.}}$
138 (2)		140 (3)		$\delta(\text{CCF})_{\text{n.e.}}$
		120 (1)		
	102 (89)			$\nu(\text{Cs}\cdots\text{O})$

^a Gemessen als Feststoff bei 20 °C in FEP; ^b Gemessen als Feststoff bei 20 °C in Glas.

^{a, b} Zuordnungen wurden durch DFT Berechnungen (Methode: SVWN; Basissatz: SDD) unterstützt.

3.1.5.8 Charakterisierung von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Wegen der Schwerlöslichkeit von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN wurde die Kristallisation in einen 2:1 Gemisch von $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ und CH_3CN (gute Löslichkeit und ausreichende Stabilität) durchgeführt. Beim schrittweisen Abkühlen von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildete sich immer ein feines weißes Pulver. Diese Suspension wurde zur langsamen Kristallisation bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Glasschutzfalle unter Argon gelagert. Nach einem Monat hatte sich aus dem feinen Niederschlag eine Vielzahl kleiner klarer Kristalle (Dimension: 1 bis 2 mm Kantenlänge) gebildet. Die Kristallisation konnte mehrfach reproduziert werden. Bereits nach zwei Wochen konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Bei zu langer Lagerung (z. B. drei Monaten) wurden die Kristalle undurchsichtig.

Das Produkt $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 16,0126(8)\text{ \AA}$, $b = 14,7397(8)\text{ \AA}$, $c = 21,2081(11)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 112,171(2)^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung sind in Tab. 5 zusammengefasst. Abb. 8 zeigt wichtige Molekülparameter und die Wechselwirkung zwischen $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ und den vier sauren Alkoholmolekülen. Die vollständige Liste der Molekülparameter befindet sich im Anhang (Kap. 7). Die strukturellen Parameter (gemittelte Daten) von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ werden denen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ ^[112] ohne Koordination eines sauren Alkohols gegenübergestellt.

Xenon(II) besitzt eine nahezu lineare Umgebung ($\text{C}-\text{Xe}-\text{O}$: $175,0(3)^\circ$) in $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, die der in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ mit $178,1(1)^\circ$ vergleichbar ist. Der $\text{C}-\text{Xe}$ -Abstand ist im Tetrafluorterephthalat ($2,103(4)\text{ \AA}$) etwas kleiner als im Pentafluorbenzoat ($2,122(4)\text{ \AA}$), aber länger als im $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation bei $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ ^[96] ($2,083(5)\text{ \AA}$). Die $\text{Xe}-\text{O}$ -Abstände verhalten sich entgegengesetzt. In $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ sind sie mit $2,503(6)\text{ \AA}$ länger als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ ($2,367(3)\text{ \AA}$), aber deutlich kürzer als im Ionenpaar $[\text{2,6-}\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{Xe}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ ^[88] ($2,758(8)\text{ \AA}$). Der $\text{C}-\text{Xe}$ -Abstand von $2,086(6)\text{ \AA}$ bei letzterer Verbindung ist entsprechend vergleichbar mit dem von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ und konsistent mit der Formulierung der Verbindung als Ionenpaar. Der Abstand von Xenon zum $\text{C}=\text{O}$ -Sauerstoff ($\text{Xe}\cdots\text{O}$: $3,138(4)\text{ \AA}$) charakterisiert

keine sich freiwillig ergebende Wechselwirkung, sondern resultiert zwangsläufig aus der Konnektivität. Eine Besonderheit von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ stellen die vier koordinierten Alkoholmoleküle dar, welche über Wasserstoffbrücken an alle Sauerstoffatome ($\text{C}-\text{O}$ und $\text{C}=\text{O}$) der Carboxylat-Gruppen gebunden sind. Die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände zwischen Alkohol und einfach- bzw. doppeltgebundenem Sauerstoff korrelieren jedoch nicht mit dem jeweiligen $\text{C}-\text{O}$ -Abstand. Bei der einen Carboxylat-Gruppe beträgt der $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand in $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 2,649(6) Å bzw. $\text{C}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 2,622(6) Å, wohingegen bei der anderen Carboxylat-Gruppe dieser Abstand in $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 2,608(6) Å bzw. $\text{C}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 2,650(6) Å beträgt. Der kürzeste intermolekulare $\text{Xe}\cdots\text{O}$ -Abstand zu einem Alkohol beträgt 3,192(6) Å. Durch die koordinierten $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ -Moleküle liegen die $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ -Moleküle isoliert voneinander vor. Im Gegensatz dazu wechselwirken zwei Moleküle im Kristall von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ über schwache intermolekulare Kontakte von Xenon zu einem $\text{C}=\text{O}$ -Sauerstoff ($\text{Xe}\cdots\text{O}$: 3,237 Å) untereinander, was zu einer paarweisen Anordnung der Moleküle führt. Die Wasserstoffbrücken mit dem Lösemittel bewirken eine bessere Löslichkeit von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ und erniedrigen die Nukleophilie der Carboxylat-Gruppen. Deswegen verlängern sich die $\text{Xe}-\text{O}$ -Bindungsabstände in $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ signifikant verglichen mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ und führen letztendlich zu einer polareren $\text{Xe}-\text{O}$ -Bindung. Dieser Effekt führt auch zur Entschirmung der F-Atome der $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Gruppen im ^{19}F -NMR-Spektrum in Gegenwart von $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ Molekülen (Kap. 3.1.5.6). Die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung ist in $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 4 (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ wie erwartet kürzer (1,230(4) Å) als die $\text{C}-\text{O}$ -Bindung (1,270(4) Å). Die Carboxylat-Gruppen besitzen zueinander einen Diederwinkel von 15 ° und sind mit 42 ° bzw. 58 ° gegenüber der C_6F_4 -Ebene verdreht. Die Alkoholmoleküle sind abwechselnd einmal leicht oberhalb und unterhalb der C_6F_4 -Ebene angeordnet.

Tab. 5 Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 4 (CF₃)₂CHOH

	1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ · 4 (CF ₃) ₂ CHOH
Empirische Formel	C ₂₀ F ₁₄ O ₄ Xe ₂ · 4 C ₃ H ₂ F ₆ O
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten	$\left\{ \begin{array}{l} a = 16,0126(8) \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ \\ b = 14,7397(8) \text{ \AA}; \beta = 112,171(2)^\circ \\ c = 21,2081(11) \text{ \AA}; \gamma = 90^\circ \end{array} \right.$
Temperatur	183 ± 2 K
Z	4
Dichte (berechnet)	2,156 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,663 mm ⁻¹
F(000)	2856
Kristallabmessungen	0,26 · 0,21 · 0,08 mm ³
Röntgenstrahlung	MoK _α (λ = 0,71073 Å)
Bereich für die Datensammlung (θ)	1,04 ° bis 30,51 °
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22; -20 ≤ k ≤ 21; -28 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	131708
Unabhängige Reflexe	13749 [R _(int) = 0,0387]
Daten / Einschränkungen / Parameter	10277 / 0 / 717
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinster Quadrate gegen F ²
Restelektronendichte	2,935 (1,02 Å von Xe(2)) und -0,906 e·Å ⁻³
Qualität der Verfeinerung gegen F ²	1,027
Finale R Indizes	R ₁ = 0,0390; wR ₂ = 0,0945

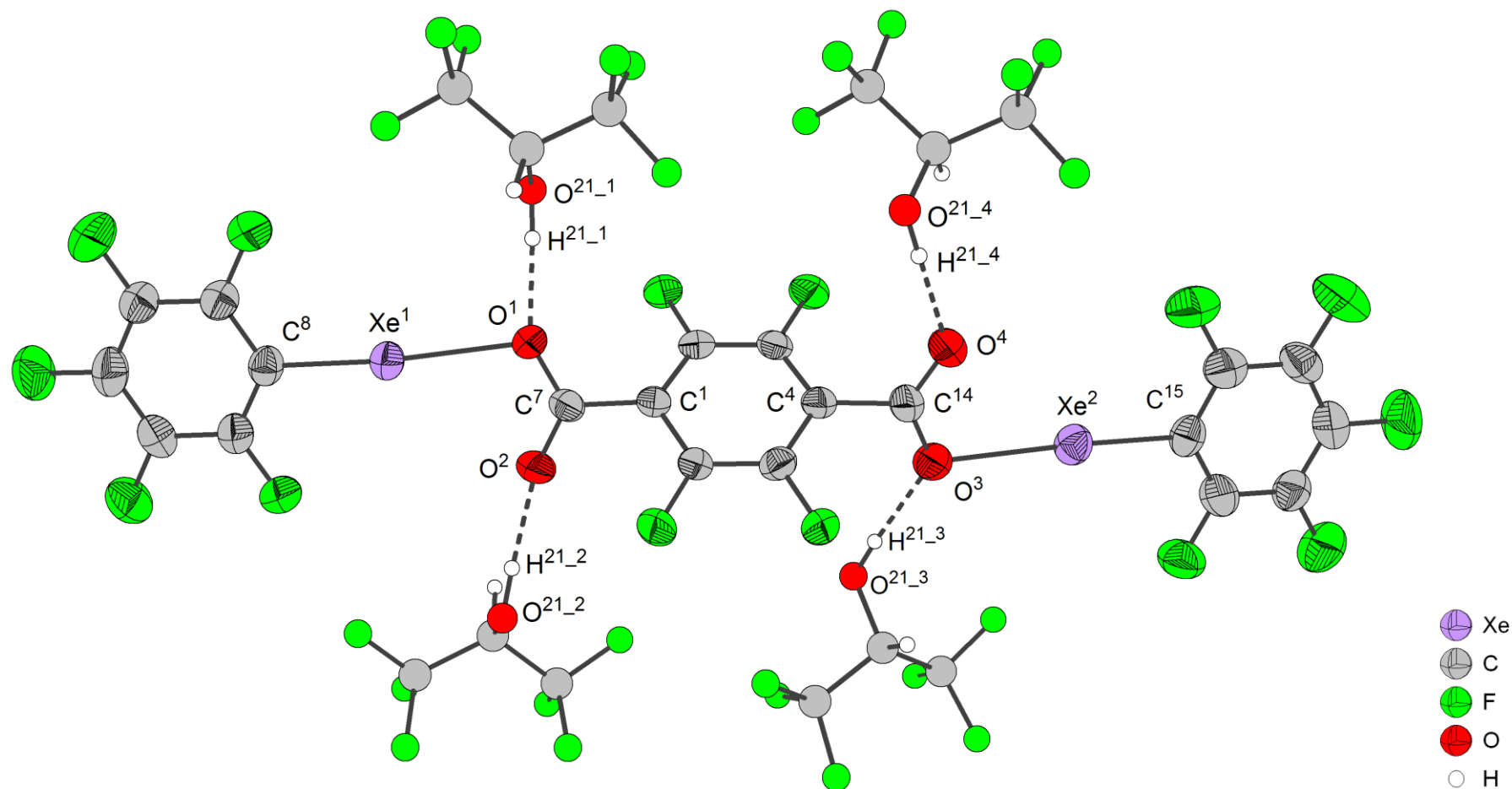
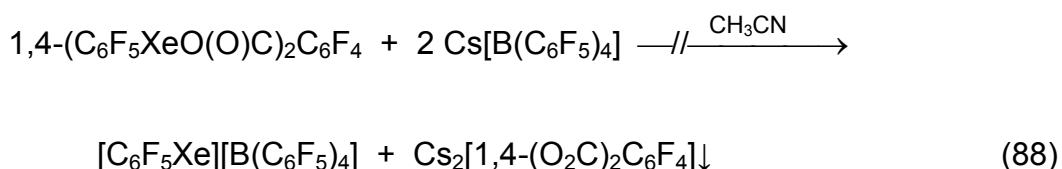


Abb. 8 Molekülstruktur von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 4 (CF₃)₂CHOH

Ausgewählte Abstände (in Å) and Winkel (in °): Xe¹–C⁸ 2,101(4); Xe²–C¹⁵ 2,105(5); Xe¹–O¹ 2,495(3); Xe²–O³ 2,511(4); Xe¹...O² 3,156(5); Xe²...O⁴ 3,120(5); O¹–C⁷ 1,273(6); O²–C⁷ 1,232(6); O³–C¹⁴ 1,268(6); O⁴–C¹⁴ 1,228(6); O¹...O^{21_1} 2,622(6); O²...O^{21_2} 2,649(6); O³...O^{21_3} 2,650(6); O⁴...O^{21_4} 2,608(6); C⁸–Xe¹–O¹ 174,7(2); C¹⁵–Xe²–O³ 175,4(2).

3.1.5.9 Versuch der Metathese von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ mit Cs[B(C₆F₅)₄]

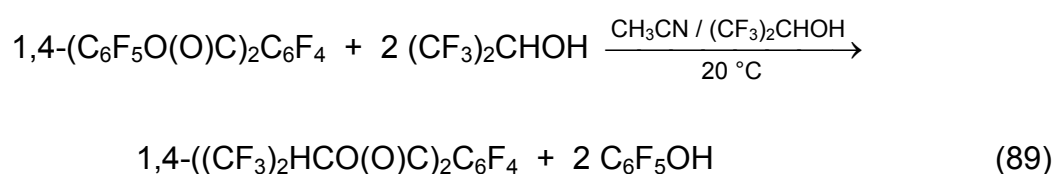
Mit diesem Experiment sollte überprüft werden, ob die Polarität in der kovalenten Xe–O-Bindung in 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ ausreicht, um in einer Metathesereaktion [1,4-(O₂C)₂C₆F₄]²⁻ gegen ein schwach koordinierendes Anion auszutauschen und somit das [C₆F₅Xe]⁺-Kation in 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ „herauszulösen“. Das in CH₃CN gut lösliche Salz Cs[B(C₆F₅)₄] eignet sich als Metathesereagenz. Die treibende Kraft der Reaktion würde in der Unlöslichkeit des Koproduktes Cs₂[1,4-(O₂C)₂C₆F₄] begründet sein. [C₆F₅Xe][B(C₆F₅)₄] sollte in Lösung verbleiben (Gl. 88).



Da 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ in CH₃CN bei –40 °C schwer löslich ist, wurde zu dieser Suspension eine Lösung von Cs[B(C₆F₅)₄] in kaltem CH₃CN gegeben. Nach 1 h bei –40 °C konnte keine Metathese festgestellt werden. Im Verlauf der Reaktion sollte der [C₆F₅Xe]⁺-Anteil in der Mutterlauge zunehmen und das Tetrafluorterephthalat Signal im ¹⁹F-NMR Spektrum abnehmen. Nach Aufwärmen auf 20 °C hatte sich 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ fast vollständig gelöst, aber es konnte auch jetzt keine Reaktion mit Cs[B(C₆F₅)₄] beobachtet werden. Nach 18 h bei 20 °C enthielt die Suspension bedingt durch Zersetzung nur noch 8% und nach 2 d die Lösung kein 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ mehr. Demnach ist 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ im koordinierendem Lösemittel CH₃CN keine [C₆F₅Xe]⁺-Quelle. Trotz der polaren Xe–O-Bindung kann die Tetrafluorterephthalat-Gruppe nicht von CH₃CN verdrängt werden. Das Hauptzersetzungsprodukt war mit 83% der Diester 1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄. Daneben hatten sich untergeordnet 1-C₆F₅O(O)CC₆F₄-4-C(O)OH (12%), 1,4-(HO(O)C)₂C₆F₄ (5%) und C₆F₅H (6%) gebildet.

3.1.5.10 Umesterung von 1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄ beim Lösen in CH₃CN / (CF₃)₂CHOH

Der bei der thermischen Zersetzung von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 2 CH₃CN und 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ bei 20 °C durch Eliminierung von Xenon entstandene reine Diester 1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄ löste sich im polaren Lösemittel CH₂Cl₂ und auch im unpolaren Lösemittel *n*-Pentan. Als er in einem 1:1 Gemisch aus CH₃CN und (CF₃)₂CHOH bei 20 °C gelöst wurde, reagierte er schnell mit (CF₃)₂CHOH unter Umesterung zum unbekannten Diester 1,4-((CF₃)₂HCO(O)C)₂C₆F₄. Dabei wurde die entsprechende Menge C₆F₅OH als Koprodukt gebildet (Gl. 89).



Diese Reaktion wird durch das saure Proton des Alkohols (CF₃)₂CHOH initiiert. Nach Addition von (CF₃)₂CHOH an die C=O-Gruppe ist von den drei Sauerstoffgebundenen Gruppen OH, (CF₃)₂CHO und C₆F₅O die letzt genannte die beste Abgangsgruppe, weil sie die schwächste Base darstellt. Das belegen die pK_S-Werte der konjugierten Säuren H₂O (15,7), (CF₃)₂CHOH (9,3)^[139] und C₆F₅OH (5,5)^[143].

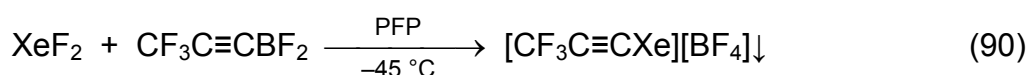
3.2 Trifluorpropinylxenonium(II)-Chemie

Es sind bisher einige Beispiele von Organoethinylxenon(II)-Verbindungen bekannt, $[R_HC\equiv CXe][BF_4]$ ($R_H = (CH_3)_3C, (CH_3)_3Si, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$)^[101, 103], $[R_FC\equiv CXe][BF_4]$ ($R_F = CF_3, n-C_3F_7, (CF_3)_2CF, CF_3CF=CF, C_6F_5$)^[102, 103] und $R_HC\equiv CXeF$ ($R_H = CH_3, C_4H_9, C_6H_5$)^[119].

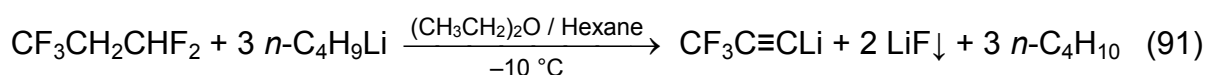
In der Gruppe der perfluorierten Organoethinylxenonium(II)-Salze hatte sich $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ als die stabilste Verbindung erwiesen. Es konnte sowohl als Feststoff als auch gelöst in aHF mindestens 2-3 Stunden bei 20 °C ohne signifikante Zersetzung gelagert werden.^[102] In schwach koordinierenden Lösemitteln wie z. B. CH_2Cl_2 , PFB oder PFP ist $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ unlöslich und in koordinierenden wie CH_3CN zersetzt sich das Salz bereits bei –45 °C spontan unter Bildung eines schwarzen Polymers. In dieser Arbeit gelang es relativ stabile Lösungen von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ im koordinierenden Lösemittel CH_3CH_2CN herzustellen. Aufgrund des sehr langsamen Zerfalls bei –78 °C waren gute Bedingungen gegeben die Reaktivität gegenüber Nukleophilen zu untersuchen.

3.2.1 Synthese von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$

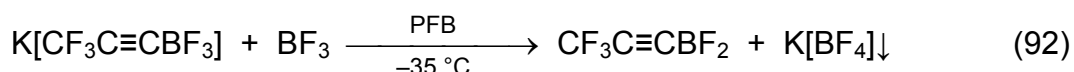
Die erste fluorierte Alkinylxenonium(II)-Verbindung $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ wurde 2003 von Frohn und Bardin durch die Reaktion von XeF_2 mit $CF_3C\equiv CBF_2$ in PFP bei –45 °C synthetisiert und mit einer Ausbeute von 59% isoliert (Gl. 90).^[102]



Die Synthese von $CF_3C\equiv CBF_2$ erfolgte dabei prinzipiell analog zur Darstellung von $C_6F_5BF_2$ ^[144]. Die Startsubstanz Trifluorpropinyllithium^[145] kann durch eine elegante und kostengünstige Methode aus $CF_3CH_2CHF_2$ (PFP) und $n-C_4H_9Li$ in einem Gemisch aus $(CH_3CH_2)_2O$ und Hexanen bei –10 °C erhalten werden (Gl. 91).



Die Synthese von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_2$ aus $\text{K}[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_3]$ mit BF_3 wurde in dieser Arbeit so modifiziert, dass die Reaktion im Lösemittel PFB bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ statt im flüchtigeren PFP bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde (Gl. 92). Die Ausbeute an Boran sank in PFB auf 63% ab. Das mag dadurch verursacht worden sein, dass BF_3 zu schnell eingeleitet wurde und das sehr flüchtige $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_2$ teilweise durch überschüssiges BF_3 aus der Lösung ausgetragen wurde.



Trifluorpropinyldifluorboran wurde anschließend mit einem Überschuss Xenon-difluorid in PFB bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ analog zu Reaktion (90) umgesetzt und mit vergleichbarer Ausbeute von 58% isoliert.

3.2.1.1 Thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ im festen Zustand

Laut Literatur zeigte der Feststoff $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ eine thermische Stabilität von mindestens 2-3 Stunden bei $20\text{ }^\circ\text{C}$.^[102] Mit Hilfe von DSC-Messungen konnte der Zersetzungspunkt zu $64\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Damit ist er deutlich niedriger als der von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $157\text{ }^\circ\text{C}$.^[95] Eine kleine Probe von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ wurde zwei Tage lang bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und zeigte mit 4% nur langsamen Zerfall. Demnach sollten noch schnelle heterogene Umsetzungen mit flüssigen oder gelösten Reagenzien bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden können.

3.2.1.2 Thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in Lösung

Über die thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in Lösung war bisher nur wenig bekannt. In aHF wurde nach wenigen Stunden kein Zerfall beobachtet. Nach einem Tag jedoch hatten sich in Summe 30% *cis*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ und *trans*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ gebildet.^[102] Die anderen Perfluororganoethinylxenonium(II)-Salze $[\text{R}_\text{F}\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ ($\text{R}_\text{F} = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}$, C_6F_5)^[103] erwiesen sich in aHF als bedeutend

instabiler. Entgegen den Erwartungen war $[\text{C}_6\text{F}_5\text{C}\equiv\text{Xe}][\text{BF}_4]$ sogar nach wenigen Minuten in aHF vollständig zerfallen.

Als $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}][\text{BF}_4]$ im basischen Milieu in CH_3CN nahe dem Gefrierpunkt bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst wurde, war es bei der Überprüfung bereits nach wenigen Minuten zu einem schwarzen Polymer vollständig zersetzt. Das Interesse, ein geeignetes basisches Lösemittel zu finden, war groß, da in einem solchen Lösemittel Reaktionen mit interessanten Nukleophilen durchgeführt werden können.

Um den Einfluss eines weniger sauren Lösemittels als aHF auf die Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}][\text{BF}_4]$ abschätzen zu können, wurde eine Probe in 73%iger wässriger HF untersucht. Bei -70 bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde nach jeweils 15 Minuten kein Zerfall beobachtet. Jedoch nahm bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ der molare Anteil von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}]^+$ unter Bildung von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ nach 20 Minuten um 9% ab. Dies zeigt, dass die thermische Stabilität $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}]^+$ mit abnehmender Acidität durch Zusatz von H_2O zu aHF stark abnimmt.

Ein geeignetes basisches Lösemittel sollte einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt und eine relativ hohe 1. IE besitzen. Außerdem sollte es $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}][\text{BF}_4]$ auch bei sehr tiefen Temperaturen lösen können. Dabei sollte es nicht zu stark koordinieren, da eine Koordination am $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}]^+$ -Kation die Xe–C-Bindung schwächt. In Frage kam $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (1. IE: $11,85\text{ eV}$; $1143\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[126] mit einem sehr niedrigen Schmelzpunkt von $-93\text{ }^\circ\text{C}$. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ besitzt Propionitril noch eine gute Viskosität und erlaubt eine gute Durchmischung. Eine Lösung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ wurde NMR-spektroskopisch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Nach 2 h waren 12% von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}]^+$ unter Bildung von 3% $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, 1% $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$ und 8% von mehr als 10 unbekannten CF_3 -Verbindungen zersetzt. Jedoch nahm nach weiteren 5 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ die molare Menge von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}]^+$ nur um 2% ab und die von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ um 2% zu. Nach weiteren 17 h reagierten 12% $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}]^+$ zu 8% $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ und 4% der unbekannten CF_3 -Verbindungen ab. Da die Menge an $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$ unverändert blieb, kann seine Entstehung mit dem exothermen Lösevorgang verbunden sein, da dabei lokal höhere Temperaturen und Konzentrationen entstehen können. Der Zersetzungsgrad zu Beginn der Untersuchung, kann nicht nur mit dem Lösevorgang, sondern auch mit Erwärmung der Lösung auf dem Weg in den NMR-Spektrometermesskopf erklärt werden. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass schon bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ sehr schneller Zerfall von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}]^+$ stattfindet. Dennoch ist die thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{Xe}][\text{BF}_4]$

in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausreichend, so dass orientierende Umsetzungen mit Nukleophilen in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ untersucht werden konnten.

3.2.1.3 *NMR- und Raman-spektroskopische Charakteristika von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$*

Bisher wurde $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ nur in aHF-Lösungen NMR-spektroskopisch untersucht.^[102, 103] Diese Daten können nun durch Lösungen von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ und 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ ergänzt werden.

In dem basischen Lösemittel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ wies $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in dem ^{19}F -NMR-Spektrum für die CF_3 -Gruppe ein scharfes Singulett bei $-52,4\text{ ppm}$ auf. Es wurden keine $^4J(\text{F}-^{129}\text{Xe})$ -Kopplungen beobachtet. Detektiert wurden die zugehörigen ^{13}C -Satelliten ($I = \frac{1}{2}$, 1,11%) mit den Kopplungen $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3)$ mit 262 Hz und auch $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2)$ mit 56 Hz. Das $[\text{BF}_4]^-$ -Signal kam als breites unaufgelöstes Signal bei $-148,9\text{ ppm}$. Die chemische Verschiebung der CF_3 -Gruppe unterscheidet sich kaum von der in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ ($-70\text{ }^\circ\text{C}$; $-52,7\text{ ppm}$) und aHF ($-20\text{ }^\circ\text{C}$; $-52,5\text{ ppm}$).

Die ^{129}Xe -NMR-Resonanz von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ erscheint in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ als Singulett ($\delta = -3472\text{ ppm}$) und wird stark entschirmt im Vergleich zu Lösungen in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ ($-70\text{ }^\circ\text{C}$; -3599 ppm) und in aHF ($-60\text{ }^\circ\text{C}$; $\delta = -3636\text{ ppm}$). Die ^{129}Xe -NMR-Resonanz von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ unter ähnlichen Bedingungen in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1; $-60\text{ }^\circ\text{C}$; $\delta = -3769\text{ ppm}$) liegt um 297 ppm zu tieferen Frequenzen verschoben.^[146]

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ergab, dass sowohl C^1 ($\delta = 16,0\text{ ppm}$), welches an Xenon gebunden ist, als auch das benachbarte C^2 ($\delta = 89,2\text{ ppm}$) eine skalare Kopplung zu ^{129}Xe ($^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 426\text{ Hz}$; $^2J(\text{C}^2-^{129}\text{Xe}) = 86\text{ Hz}$) aufweisen. In aHF bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wird im „nackten“ $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ -Kation C^1 ($\delta = -5,2\text{ ppm}$) zu tieferen Frequenzen und C^2 ($\delta = 81,2\text{ ppm}$) entgegengesetzt zu höheren Frequenzen verschoben. Beide Kopplungskonstanten $^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe})$ mit 343 Hz und $^2J(\text{C}^2-^{129}\text{Xe})$ mit 69 Hz zeigen einen geringeren Betrag. Erklärt werden können beide Unterschiede mit einer stärkeren Polarisierung der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Xe}$ -Bindungen in aHF. Dadurch steigt die negative Partialladung auf C^1 an und verringert sich auf C^2 . Die in Folge stärkerer

elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen C^1 und Xe kürzere Xe– C^1 -Bindung führt zu einer kleineren $^1J(C^1-^{129}Xe)$ -Kopplungskonstante. Analoge Effekte für C^1 werden auch bei C_6F_5Xe -Salzen beobachtet (Kap. 3.1.5.6).

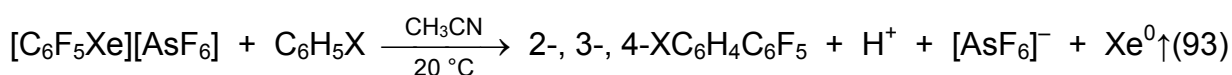
Bislang lag keine Raman-spektroskopische Untersuchung an $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ vor. Die Messung des weißen Feststoffes wurde bei 20 °C in einem FEP-Inliner durchgeführt. DFT-Berechnungen mit der Methode SVWN und dem Basissatz SDD unterstützen die Zuordnungen der experimentell beobachteten Banden. Für die intensive Valenzschwingung $\nu(Xe-C)$, welche von Deformationen $\delta(FBF)$ und $\delta(CCF)$ begleitet wird, wurde eine Wellenzahl von 242 cm^{-1} aus dem Spektrum ermittelt. Der berechnete Wert stimmt mit 242 cm^{-1} exakt überein. Eine weitere interessante und intensive Streckschwingung stellt $\nu(C\equiv C)$ dar, welche bei 2252 cm^{-1} beobachtet und zu 2283 cm^{-1} berechnet wurde. Die berechnete $\nu(Xe\cdots F)$ Schwingung bei 358 cm^{-1} mit Deformationsanteilen $\delta(FBF)$ kann den experimentellen Werten 353 cm^{-1} und/oder 359 cm^{-1} zugeordnet werden. Wird $\nu(Xe-C)$ von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ (242 cm^{-1}) mit $[C_6F_5Xe][BF_4]$ ^[98] (205 cm^{-1}) verglichen, ist der deutlich größere Wert ein Hinweis für eine kürzere und stärkere Xe–C-Bindung in $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$. Dieser Schluss wird durch die Berechnung von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ und $[C_6F_5Xe][BF_4]$ (SVWN/SDD) unterstützt. In $[C_6F_5Xe][BF_4]$ beträgt der Abstand für die Xe–C-Bindung 2,11 Å, während er sich in $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ auf 2,02 Å verkürzt.

3.2.2 *Reaktivität von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ gegenüber Nukleophilen*

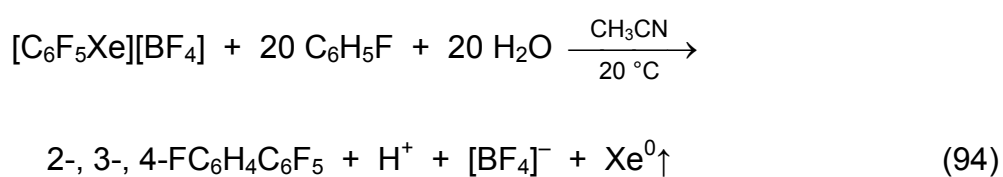
Da mit CH_3CH_2CN ein geeignetes Lösemittel für Untersuchungen zur Reaktivität von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ gefunden wurde, konnten Umsetzungen mit vier Gruppen von Nukleophilen durchgeführt werden. Zunächst wurden Untersuchungen mit der π -Base C_6H_5F durchgeführt. In einer Reihe wurde die Härte des Nukleophils vom harten Fluorid-Ion über das mäßig harte Pentafluorbenzoat-Ion bis hin zum relativ weichen C-Nukleophil $Cd(C_6F_5)_2$, einem Arylübertragungsreagenz, variiert. Um den Vergleich der Reaktivität von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ herauszuarbeiten, wurden diese Reaktionen auch mit $[C_6F_5Xe][BF_4]$ durchgeführt.

3.2.2.1 Umsetzung von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ mit der π -Base C_6H_5F

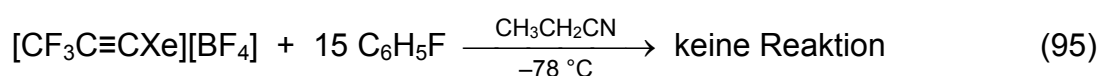
Bereits 1993 wurde von Frohn et. al. gezeigt, dass $[C_6F_5Xe][AsF_6]$ im koordinierenden Lösemittel CH_3CN bei 20 °C mit aromatischen Verbindungen wie C_6H_5X ($X = CH_3, F, CF_3, NO_2$ und CN) zu den jeweiligen isomeren Gemischen von polyfluorierten Biphenylen, 2-, 3- und 4- $XC_6H_4C_6F_5$ reagierte (Gl. 93).^[99] Dabei nahm die Reaktionsgeschwindigkeit mit stärker elektronenziehenden Substituenten X ab. Elektronenarme Pentafluorbenzene C_6F_5X ($X = H, F, I, CN$ oder $Si(CH_3)_3$) wurden unter den gleichen Konditionen von $[C_6F_5Xe][AsF_6]$ nicht attackiert.



Eine detaillierte Studie zur Umsetzung von C_6H_5F mit den Salzen $[C_6F_5Xe][Y]$ ($Y = AsF_6, BF_4, B(CN)_4, B(CF_3)_4, B(C_6F_5)_4$ und $B(OTeF_5)_4$) zeigt den Einfluss des Anions auf die Reaktivität in CH_3CN und CH_2Cl_2 .^[95] Die Umsetzung von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ mit einem 20-fachen Überschuss an C_6H_5F in CH_3CN bei 20 °C lieferte nach 17 Tagen nur 2- $FC_6H_4C_6F_5$ (32%), 3- $FC_6H_4C_6F_5$ (30%) und 4- $FC_6H_4C_6F_5$ (38%). Durch Zusatz von 20 Äquivalenten H_2O , einem harten Nukleophil, wurde schon nach 15 Minuten vollständiger Umsatz zu 2- $FC_6H_4C_6F_5$ (33%), 3- $FC_6H_4C_6F_5$ (30%) und 4- $FC_6H_4C_6F_5$ (37%) bewirkt (Gl. 94), aber kein C_6F_5H gebildet.

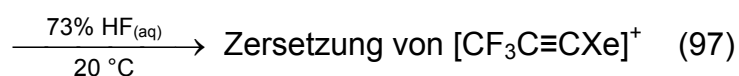
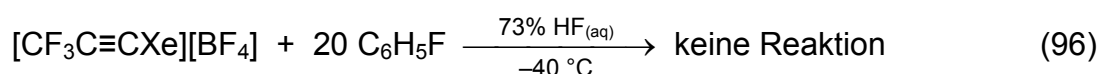


Die Umsetzung von $[CF_3C\equiv CXe][BF_4]$ mit C_6H_5F in CH_3CH_2CN musste bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Trotz der intrinsischen thermischen Instabilität des $[CF_3C\equiv CXe]^+$ -Kations konnte dennoch dabei keine Übertragung der $CF_3C\equiv C$ -Gruppe auf den Aromaten beobachtet werden (Gl. 95).

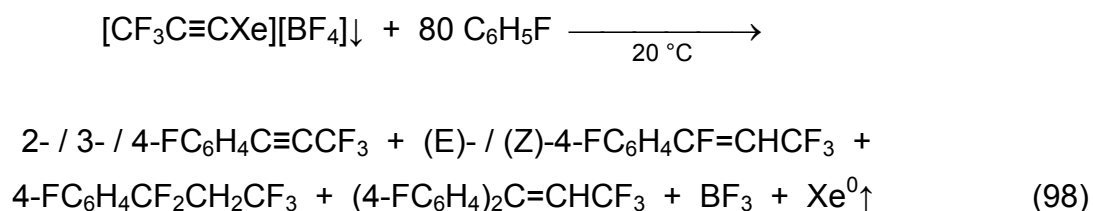


Da nach 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Reaktion beobachtet wurde, wurde 30 min lang auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt. Die durch kompletten Zerfall gebildeten $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ -Radikale hatten nur mit dem Lösemittel zu $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ abreagiert.

Auch die Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit 20 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ lieferte bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Alkinylbenzen-Verbindungen (Gl. 96). Nach weiteren 5 Minuten bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ war $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ zu 93% zersetzt und hatte eine Vielzahl von CF_3 -Verbindungen gebildet, ohne mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ zu reagieren (Gl. 97).



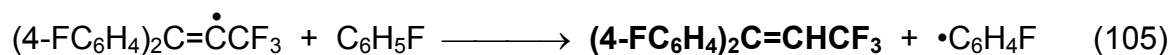
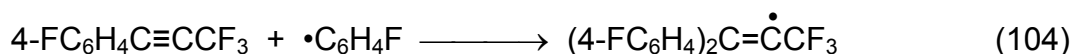
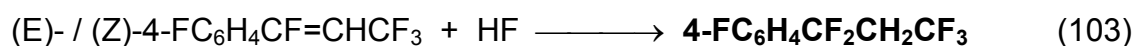
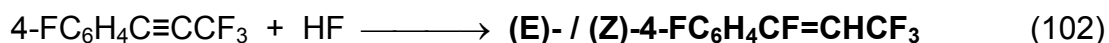
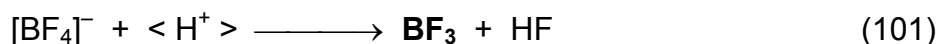
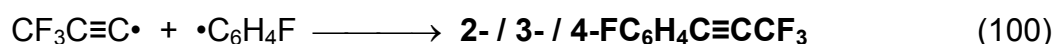
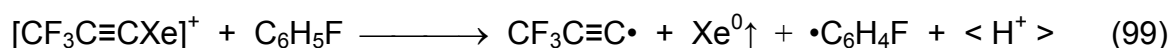
Da keine besser geeigneten Lösemittel als $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ und HF gefunden werden konnten, wurde die Umsetzung heterogen in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (Schmp.: $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt (Gl. 98). Unter diesen Bedingungen ist $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ unlöslich.



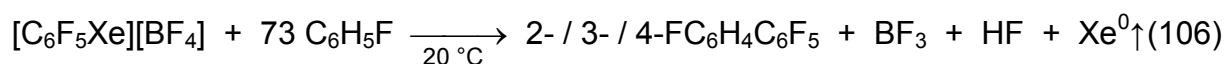
Bei -30 bis $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde noch keine Reaktion beobachtet. Erst bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum ein langsamer Umsatz festgestellt. Nach einer Stunde hatten sich sehr wenig 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ (3%) und 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ (5%) gebildet. 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ (63%) war das primäre Hauptprodukt, jedoch reagierte dieses mit HF , aus $[\text{BF}_4]^-$ und H^+ entstanden, unter Addition an der Dreifachbindung weiter zu (E)-4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CF}=\text{CHCF}_3$ (24%) und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (5%). Nach 18 h resultierte eine braune Lösung und $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ war vollständig verbraucht. Die molaren Anteile an 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ (3%) und 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ (7%) hatten sich kaum erhöht. Der bevorzugte Angriff fand auf die elektronenreichere *para*-Position statt. Das Primärprodukt 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ setzte sich zum größten Teil mit HF zu (E)-4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CF}=\text{CHCF}_3$ (8%), (Z)-4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CF}=\text{CHCF}_3$ (25%), 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (39%) und (4- FC_6H_4) $_2\text{C}=\text{CHCF}_3$ (14%) um. Das Fehlen von 72% BF_3 (nur 28% detektiert) ist auf seine Flüchtigkeit zurückzuführen. Die Isomerisierung der E- zur Z-

Verbindung 4-FC₆H₄CF=CHCF₃ könnte durch Protonierung und Deprotonierung an der Doppelbindung stattgefunden haben. Beide Alkene addieren weiter HF zu dem Hauptprodukt 4-FC₆H₄CF₂CH₂CF₃. Das Diarylalken (4-FC₆H₄)₂C=CHCF₃ lässt sich durch radikalische Addition von FC₆H₄• an 4-FC₆H₄C≡CCF₃ erklären.

Da festes [CF₃C≡CXe][BF₄] nach zwei Tagen bei 20 °C nur 4% Zerfall zeigte, kann die Entstehung der Radikale bei dieser Reaktion in Analogie zu [C₆F₅Xe]⁺ erklärt werden.^[95, 97] Das elektrophile Xenonzentrum von [CF₃C≡CXe]⁺ koordiniert an dem π-Nukleophil und bildet durch einen Ein-Elektronen-Transfer aus dem π-System die Radikale [CF₃C≡CXe]• und •C₆H₄F. Die Elektronendichte am Xenon wird erhöht, die Xe–C-Bindung somit geschwächt und homolytisch gespalten. Es entstehen CF₃C≡C•-Radikale und Xenongas. Das folgende Reaktionsschema beschreibt den möglichen Reaktionsablauf. Die beobachteten Produkte sind fett ausgezeichnet:



Um einen Vergleich mit [C₆F₅Xe]⁺-Salzen ziehen zu können, wurde die Reaktion von [C₆F₅Xe][BF₄] mit C₆H₅F unter gleichen Bedingungen durchgeführt (Gl. 106).



Nach 7 h wurden nur Spuren eines Umsatzes beobachtet. Nach 28 Tagen waren erst 79% abreagiert und eine braune Lösung resultierte. Die Produktverteilung von

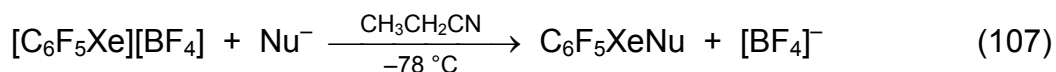
2-FC₆H₄C₆F₅ (26%), 3-FC₆H₄C₆F₅ (24%) und 4-FC₆H₄C₆F₅ (25%) war vergleichbar mit Ergebnissen aus Reaktionen von [C₆F₅Xe]⁺ mit C₆H₅F in CH₃CN oder CH₂Cl₂.^[95, 97] 21% von dem eingesetzten [C₆F₅Xe][BF₄] war jedoch immer noch nicht abreagiert und geringe Mengen C₆F₅H (4%) hatten sich gebildet. Die flüchtigen Verbindungen HF und BF₃ wurden nicht beobachtet. Das elektrophile C₆F₅•-Radikal attackiert die *para*-Position doppelt so häufig wie die *ortho*- bzw. *meta*-Position des [C₆H₅F]⁺-Radikalkations. Dies legt nahe, dass C⁴ eine relativ höhere Elektronendichte bzw. Radikalpopulation besitzt.

Das Trifluorpropinylradikal CF₃C≡C• hingegen besitzt eine größere Elektronenaffinität und greift die elektronenreichste Position 20-mal häufiger an. Der Vergleich zeigt anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten zudem, dass die oxidative Wirkung von [CF₃C≡CXe]⁺ deutlich stärker ist als die von [C₆F₅Xe]⁺ und spricht für eine größere Gruppenelektronegativität von CF₃C≡C im Vergleich zu C₆F₅.

3.2.2.2 Umsetzung von [CF₃C≡CXe][BF₄] mit abgestuft harten Nukleophilen in Form von [N(CH₃)₄]F und [N(*n*-C₄H₉)₄][O(O)CC₆F₅]

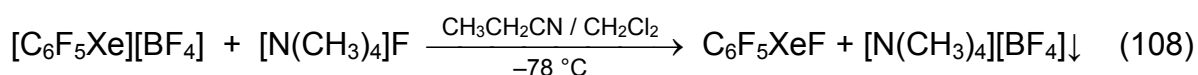
Naumann et al. nutzten die Umsetzung von XeF₂ mit (CH₃)₃SiC≡CR_H (R_H = CH₃, *n*-C₄H₉, C₆H₅) in Gegenwart von katalytischen Mengen [N(CH₃)₄]F in CH₂Cl₂ oder CH₂Cl₂/CH₃CH₂CN bei -78 °C zur erfolgreichen Synthese erster Alkinyloxenon(II)-fluoride R_HC≡CXeF, welche aber wegen ihrer thermischen Instabilität nicht isoliert werden konnten.^[119] In dieser Arbeit sollten Synthesen unsymmetrischer molekularer Perfluoralkinyloxenon(II)-Verbindungen R_FC≡CXeY auf einem prinzipiell anderen Weg versucht werden. Zwar waren R_HC≡CXeF-Verbindungen in Lösung bekannt, nicht aber R_FC≡CXeF-Verbindungen. Die Tieftemperatursynthese von CF₃C≡CXeF und CF₃C≡CXeO(O)CC₆F₅ aus [CF₃C≡CXe][BF₄] und einer Fluorid- bzw. Pentafluorphenylbenzoat-Quelle in CH₃CH₂CN erschien aussichtsreich, da im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass [CF₃C≡CXe][BF₄] sich bei -78 °C in CH₃CH₂CN nicht schnell zersetzt.

Um die Unterschiede der CF₃C≡CXe- und C₆F₅-Gruppe herauszuarbeiten wurde [C₆F₅Xe][BF₄] ebenfalls in CH₃CH₂CN bei -78 °C mit [N(CH₃)₄]F und [N(*n*-C₄H₉)₄][O(O)CC₆F₅] umgesetzt (Gl. 107).

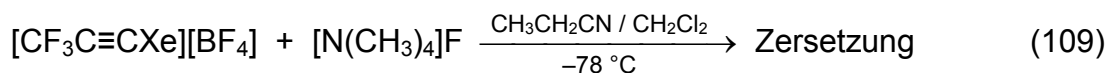


Nu = F, C₆F₅C(O)O

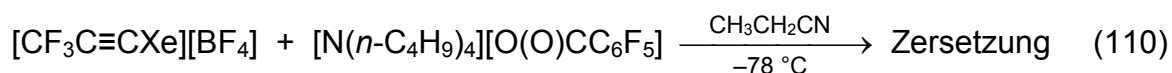
Während die Reaktion von [C₆F₅Xe][BF₄] mit Fluorid langsam (13% Umsatz nach 2,5 h) verlief, weil [N(CH₃)₄]F schwer löslich ist, lieferte die Umsetzung mit Pentafluorphenylbenzoat nach wenigen Minuten das gewünschte Produkt C₆F₅XeO(O)CC₆F₅ (97%) neben wenig C₆F₅H (3%). Die Synthese von C₆F₅XeF konnte durch Verwendung einer Lösung von [N(CH₃)₄]F in CH₂Cl₂ bei –78 °C beschleunigt werden, so dass die Reaktion auch nach wenigen Minuten vollständig war (Gl. 108). In diesem Falle hatten sich neben 5% C₆F₅H noch Spuren an C₆F₆ gebildet.



Zunächst wurde analog [CF₃C≡CXe][BF₄] in CH₃CH₂CN mit einem Überschuss an [N(CH₃)₄]F in CH₂Cl₂ bei –78 °C umgesetzt (Gl. 109). Aus beiden farblosen Lösungen resultierte spontan eine braune Suspension. Nach 10 min war [CF₃C≡CXe]⁺ vollständig zu einer Vielzahl unbekannter CF₃-Verbindungen abreagiert. Die Analyse von komplexen CF₃C≡C–X-Gemischen ist mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie praktisch kaum möglich, da der Einfluss von X auf die CF₃-Gruppe durch die C≡C-Einheit gepuffert wird.



Die 1:1 Reaktion von [CF₃C≡CXe][BF₄] mit [N(*n*-C₄H₉)₄][O(O)CC₆F₅] in CH₃CH₂CN bei –78 °C resultierte in einer gelben Lösung und lieferte nach 30 min ebenfalls nur Zersetzungsprodukte (Gl. 110). Es hatten sich sowohl viele unbekannte CF₃- als auch C₆F₅-Verbindungen gebildet.



Die Verbindung $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CXeF}^{[119]}$ ist zwar bekannt, aber das perfluorierte Analogon $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeF}$ konnte auf diesem Weg nicht erhalten werden. Da **viele** Zersetzungsprodukte beobachtet wurden, sind weitere bisher nicht diskutierte Reaktionskanäle in Betracht zu ziehen. Die NBO-Ladungen (Methode: SVWN; Basissatz: SDD) von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ belegen die signifikant positivere Ladung auf C^2 ($-0,03$) verglichen mit dem an Xenon-gebunden C^1 ($-0,26$). Das Xenonatom besitzt dabei eine hohe positive Ladung ($+1,06$) und wird vom Stickstoffatom ($-0,55$) stark koordiniert. Mit Hilfe dieser Berechnung kann ein weiterer Reaktionskanal plausibel gemacht werden, in welchem das Nukleophil nicht am kationischen Xenonatom angreift, sondern an C^2 der Alkynyl-Dreifachbindung. Neben der Polarisation der Dreifachbindung durch das positive Xenon-Zentrum verstärkt die CF_3 -Gruppe die Elektrophilie an C^2 , sodass das harte Fluoridion an C^2 addieren kann. In diesem Fall würde ein Alken mit einem carbanionischen Zustand auf C^1 entstehen, welches in einer internen Redoxreaktion mit dem positiven Xenonatom weiterreagieren sollte. Die $\text{Xe}-\text{C}$ -Bindung würde unter Bildung von $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}\cdot\text{Xe}\cdot]^+$ - und $[\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}\cdot]^-$ -Radikalen homolytisch gespalten werden (Abb. 9). Letztendlich würden Xenongas, Lösemittelradikale und diverse CF_3 -Verbindungen resultieren.

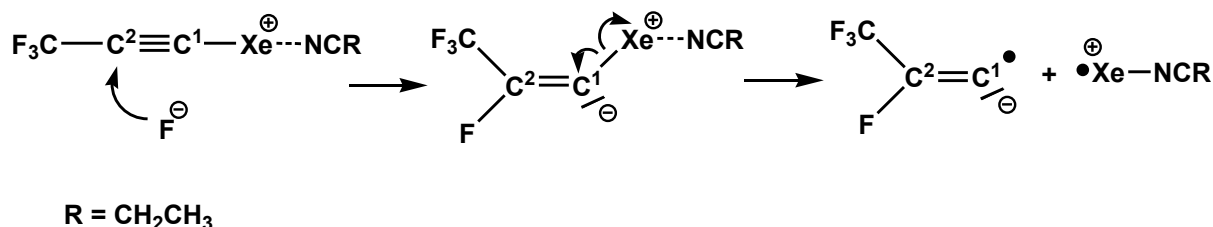


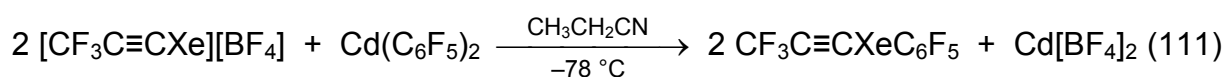
Abb. 9 Zerfallsweg von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ bei der nukleophilen Addition von F^- auf C^2 im $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}^+$ -Kation

Analog zur F^- -Addition an C^2 könnte die Zerfallsreaktion mit dem mäßigstarken Nukleophil $[\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$ ablaufen.

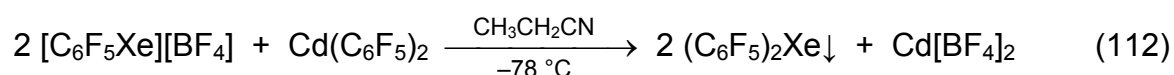
3.2.2.3 Die Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$:

Synthese von Bis(trifluorpropinyl)xenon(II) durch Dismutierung

Da mit harten bzw. mäßig harten Basen keine Synthese von neuen molekularen Perfluoralkinylxenon(II)-Verbindungen erfolgreich war, sollte das Arylübertragungsreagenz $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit einem relativ weichen C-Nukleophil mit $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -78°C umgesetzt werden. Dabei wurde die Bildung der ersten Diorganoxenon(II)-Verbindung mit einer Alkinyl-Gruppe $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ angestrebt (Gl. 111).

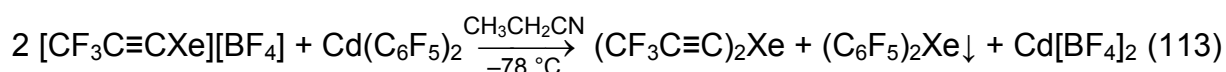


Zu Vergleichszwecken wurde zunächst die analoge Reaktion von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ durchgeführt (Gl. 112). Schon nach wenigen Minuten resultierte aus der anfänglichen Lösung langsam eine Suspension mit einem weißen Niederschlag. Die Mutterlauge enthielt schwerlösliches $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ und mäßig lösliches $\text{Cd}[\text{BF}_4]_2$.



Durch mehrfaches Waschen des Feststoffes mit kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ konnte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ ohne große Verluste gereinigt werden. Es ist selbst als Suspension in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -78°C schocksensitiv und zersetzt sich bei mechanischer Belastung explosionsartig unter Bildung einer gelben Lösung zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (83%) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (17%).

Die stöchiometrische Reaktion von zwei Äquivalenten $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit einem Äquivalent $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -78°C resultierte in einer gelben Suspension und lieferte nach 80 min neben schwerlöslichem $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ eine neue gut lösliche Xenon(II)-Verbindung, welche als $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ identifiziert wurde (Gl. 113).



Bis(trifluorpropinyl)xenon(II) $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ lag laut Integralverhältnis zu allen anderen CF_3 -Verbindungen nach 80 Minuten mit 67% in Lösung vor und nahm nach weiteren 16 h auf 39% ab. Die thermische Stabilität war hinreichend für die NMR-spektroskopische Charakterisierung und lieferte gute ^{19}F -, ^{13}C - und ^{129}Xe -NMR-

Spektren. Zu den Hauptzersetzungsprodukten gehören $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$ (aus $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$) und fünf unbekannte CF_3 -Verbindungen. Das Koprodukt $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ war sehr schlecht löslich und fast quantitativ ausgefallen. Beim langsamen Abkühlen der Mutterlauge auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ konnten keine Einkristalle von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ erhalten werden. Es sind nur Strukturdaten von einer einzigen Diorganoxenon(II)-Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ bekannt, welche jedoch aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen stammen.^[118]

Es bleibt festzuhalten, dass direkt nach der schnellen Reaktion kein $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ detektiert wurde, aber es sollte intermediär entstanden und in die thermisch stabileren symmetrischen Moleküle $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ äquilibriert sein. Ein Hinweis auf die Bildung der asymmetrischen Verbindung kann die Bildung von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$ sein.

Berechnungen (Methode: SVWN; Basissatz: SDD) zeigen eine ungleiche Ladungsverteilung für die beiden Organo-Gruppen in $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$. Während die C_6F_5 -Gruppe in Summe eine NBO-Ladung von $-0,38$ aufweist, zieht die $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe ($-0,48$) einen größeren Teil der Elektronendichte vom Xenonzentrum ($+0,87$) zu sich (Abb. 10).

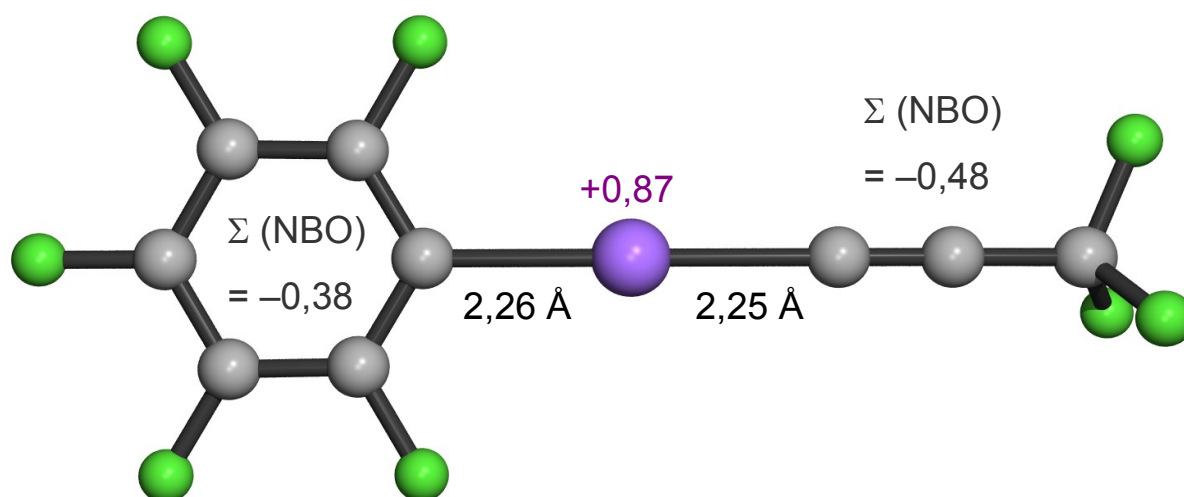


Abb. 10 Berechnete Struktur von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ mit der Summe der NBO-Ladungen für C_6F_5 , $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}$ und ausgewählten Bindungsabständen.

Die Berechnung zeigt, dass $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}$ eine stärker elektronenziehende Gruppe ist als C_6F_5 . Die $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Einheit in dem Molekül $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ besitzt einen partiell

kationischen Charakter. Die Xe–C-Bindungsabstände sind in den Fragmenten $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ (2,26 Å) und $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}$ (2,25 Å) ähnlich groß, werden sie jedoch mit den berechneten Kationen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (2,08 Å) und $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (1,96 Å) verglichen, so ergibt sich für das Neutalmolekül $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ eine deutlich stärkere Verlängerung und Schwächung der Alkynyl-C–Xe-Bindung im Vergleich zur Aryl-C–Xe-Bindung.

Zum Mechanismus der Äquilibration von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ in $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ kann man zwei Wege diskutieren. Der eine beruht auf der vorangegangenen Betrachtung, dass zwei $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ Moleküle über eine Metathese miteinander reagieren. Dabei kommen sich beide Moleküle so nahe, dass ein viergliedriger Übergangszustand gebildet werden kann, wobei $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}$ auf $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}$ und C_6F_5 auf $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ übertragen wird (Abb. 13).

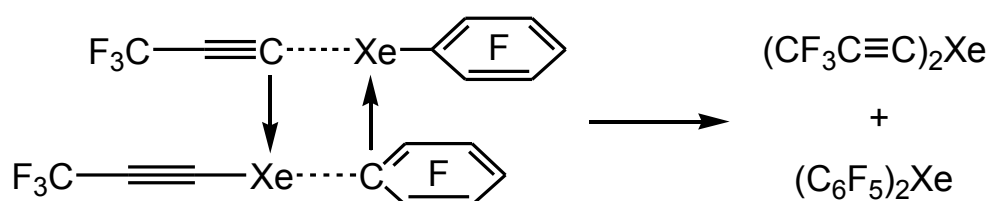


Abb. 11 Reaktionsverlauf von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ mit $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ unter Bildung von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ durch Metathesereaktion.

Der zweite Weg zu den symmetrischen Diorganoxenon(II)-Verbindungen kann durch den elektrophilen Angriff des kationischen Ausgangsmaterials $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ auf die $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe in $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ erfolgen (Abb. 12). Somit würden sich $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ bilden. Die Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ mit $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen belegt (s. o.). Für diesen Reaktionsweg spricht eine Beobachtung aus einem anderen Experiment. Bei der Reaktion von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit einem Überschuss (2 : <1) an $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurde neben den oben detektierten Verbindungen auch die Bildung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ beobachtet.

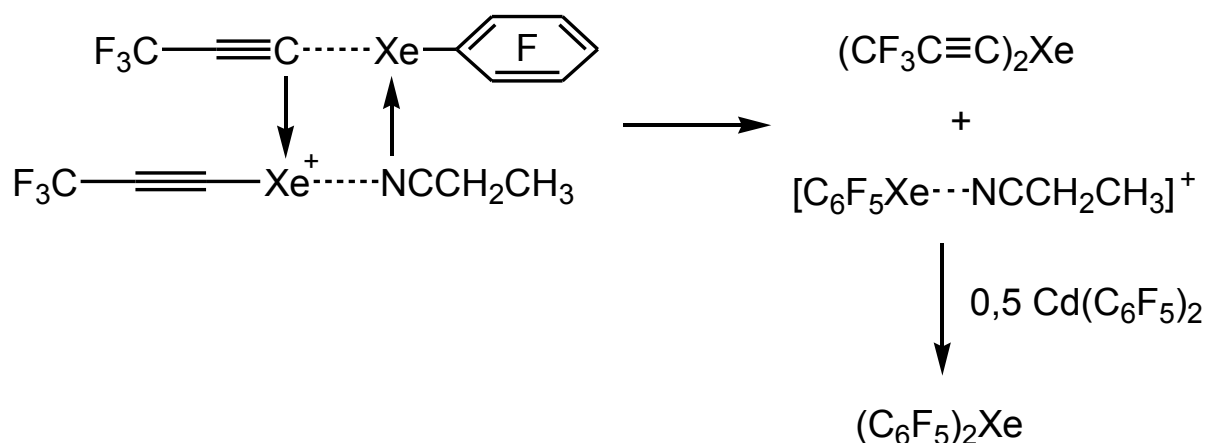


Abb. 12 Reaktionsverlauf von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ mit $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ und nachfolgende Abreaktion mit $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ unter Bildung von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$

Mit der Synthese von Bis(trifluoropropinyl)xenon(II) $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ wurde die neue Klasse von symmetrischen Dialkynylxenon-Verbindungen erschlossen. Dieses lineare Molekül weist zwar eine relativ geringe thermische Stabilität auf, aber dennoch konnte gezeigt werden, dass in der präparativen Chemie von Organoxenon(II)-Verbindungen die Grenzen noch nicht erreicht sind. Es stellt sich für die Zukunft die Frage, ob Dialkenylxenon(II)-Verbindungen auch dargestellt werden können. Gleiches gilt für die noch unbekannten Alkenylxenon(II)fluoride, welche als Startmaterialien für neue Alkenylxenon(II)-Verbindungen dienen könnten.

3.2.2.3.1 NMR-spektroskopische Charakteristika von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$

Im basischen Lösemittel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ zeigte $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ für beide chemisch äquivalenten CF_3 -Gruppen bei -80°C im ^{19}F -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei $-49,3$ ppm, aber dieses wurde überlagert von dem Singulett des Zersetzungsproduktes $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\delta = -49,2$ ppm; $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 258$ Hz; $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2) = 49$ Hz). Die ^{19}F -Resonanz ist verglichen mit der im Kation $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ ($\delta = -52,4$ ppm) deutlich zu höherer Frequenz verschoben. Es wurden wie schon bei $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ keine $^4J(\text{F}-^{129}\text{Xe})$ -Kopplungen beobachtet. Detektiert wurden in beiden Fällen die zugehörigen ^{13}C -Satelliten ($I = \frac{1}{2}$, 1,11%) mit den Kopplungen $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3)$ mit 257 Hz

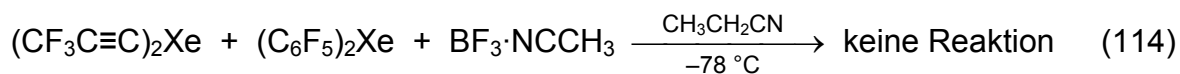
und ${}^2J(\text{F}^3\text{-C}^2)$ mit 51 Hz, welche signifikant kleiner sind als bei $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (${}^1J(\text{F}^3\text{-C}^3) = 262$ Hz; ${}^2J(\text{F}^3\text{-C}^2)$ mit 56 Hz).

Die ${}^{129}\text{Xe}$ -NMR-Resonanz von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ erscheint in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80 °C als Singulett bei -3802 ppm mit einer Halbwertsbreite von 50 Hz und wird deutlich stärker abgeschirmt als Xe in $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ ($\delta = -3472$ ppm; $\Delta\nu_{1/2} = 39$ Hz). Verglichen mit der ${}^{129}\text{Xe}$ -NMR-Resonanz von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ ($\delta = -4152$ ppm) mit weniger elektronenziehenden Gruppen ist das Signal zu höheren Frequenzen verschoben.

Die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80 °C zeigen wie bei $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ auch ${}^{129}\text{Xe}$ -Satelliten für C^1 ($\delta = 81,7$ ppm; ${}^1J(\text{C}^1\text{-}{}^{129}\text{Xe}) = 505$ Hz) und für C^2 ($\delta = 70,7$ ppm; ${}^2J(\text{C}^2\text{-}{}^{129}\text{Xe}) = 50$ Hz). Die CF_3 -Resonanz bei 114,2 ppm weist eine Quartettierung (${}^1J(\text{C}^3\text{-F}^3) = 257$ Hz) auf. Auch für C^2 wurde eine Kopplung zu den Fluoratomen beobachtet (${}^2J(\text{C}^2\text{-F}^3) = 51$ Hz). Die Resonanzen und Kopplungskonstanten von C^1 und C^2 unterscheiden sich markant von denen im Kation $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (C^1 : $\delta = 16,0$ ppm; ${}^1J(\text{C}^1\text{-}{}^{129}\text{Xe}) = 426$ Hz; C^2 : $\delta = 89,2$ ppm; ${}^2J(\text{C}^2\text{-}{}^{129}\text{Xe}) = 86$ Hz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80 °C. In $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ wird C^1 im Vergleich dazu stark entschirmt ($\Delta\delta = 65,7$ ppm) und C^2 ($\Delta\delta = 18,5$ ppm) weniger ausgeprägt abschirmt. Der Betrag für die skalare Kopplung ${}^1J(\text{C}^1\text{-}{}^{129}\text{Xe})$ nimmt im Molekül zu und die von ${}^2J(\text{C}^2\text{-}{}^{129}\text{Xe})$ ab. Bis auf die Abnahme von ${}^2J(\text{C}^2\text{-}{}^{129}\text{Xe})$ können diese Unterschiede mit einer weniger polarisierten Dreifachbindung in $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ als im $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ -Kation oder im $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}\cdot\text{FH}]^+$ -Kation erklärt werden (Kap. 3.2.1.3).

3.2.2.3.2 Versuch der heterolytischen C–Xe-Bindungsspaltung in $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ mit der Lewis-Säure $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$

Die Reaktivität von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ gegenüber $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ wurde in Gegenwart geringer Mengen von schlecht löslichem $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -78 °C untersucht. Die Reaktion zielte auf die Bildung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ und $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_3]^-$, jedoch wurden nach 20 Minuten nicht mal Spuren einer Umsetzung detektiert. Auch zeigte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ keine Reaktion zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_2\text{CH}_3]^+$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ (Gl. 114).



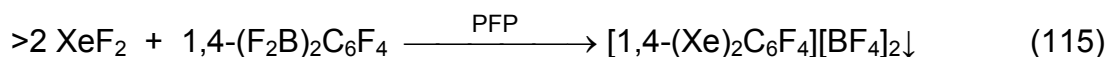
Drei Gründe können die Ursache dafür sein. Zum einen ist $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ symmetrisch und besitzt kein permanentes Dipolmoment. Zum anderen verliert BF_3 in dem basischen Lösemittel an Lewis-Acidität und kann die C–Xe–C-Bindungstriade nicht entscheidend polarisieren und die Alkynyl-Gruppe abstrahieren. Die Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ könnte auch zu niedrig sein, kann aber aufgrund der thermischen Instabilität von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ nicht erhöht werden.

3.3 1,4-Tetrafluorphenylenxenonium(II)-Verbindungen

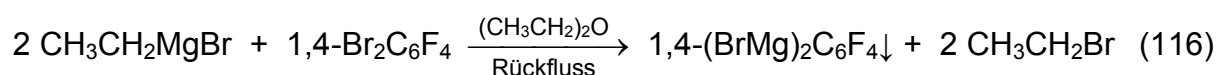
Die Pentafluorphenyl-Gruppe hat sich als eine besonders stabilisierende Gruppe für die Xe–C-Bindung bewährt. So besitzt das Kation $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ in seinen Salzen wie z. B. $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ eine bemerkenswert hohe thermische Stabilität. Bisher ist hingegen noch keine Aryl-Xenon-Verbindung bekannt, in welcher zwei Xenonatome an dieselbe Aryl-Gruppe gebunden sind. Die Realisation dieses anspruchsvollen Zieles sollte in dieser Arbeit versucht werden. Die Aussichten auf Erfolg konnten nicht a priori abgeschätzt werden. Um die Chancen für einen Erfolg möglichst hoch steigen zu lassen, sollte die Phenylen-Einheit elektronenarm sein, z. B. perfluoriert, und das Dixenonium-Kation als Gegenion oxidationsstabile schwach koordinierende Anionen wie z. B. $[\text{BF}_4]^-$ besitzen. Ein zweiter Xe^+ -Substituent in einer Tetrafluorphenylen-Gruppe könnte sich destabilisierend auf die Xe–C-Bindungen auswirken, wenn beide positiv geladenen Xenonium-Atome benachbart stehen würden. Deswegen wurde die Synthese des $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ -Kations mit einem größtmöglichen Abstand beider positiven Substituenten als aussichtsreicher eingestuft.

3.3.1 Versuch der gezielten Synthese von $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4][\text{BF}_4]_2$

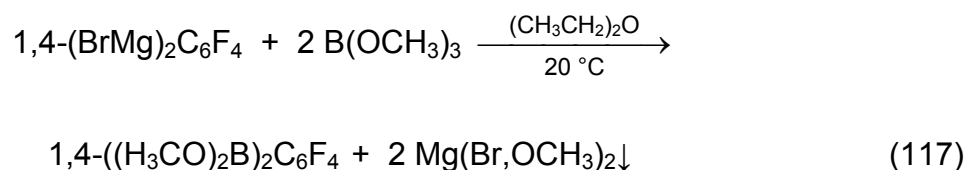
Der Zugang zu Arylxenonium(II)-Verbindungen durch Xenodeborierung wurde schon oft mit Erfolg angewendet. Deswegen wurde auch für die Synthese von $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4][\text{BF}_4]_2$ diese Methode ausgewählt. Dazu wurde das bisher unbekannte Diboran $1,4-(\text{BF}_2)_2\text{C}_6\text{F}_4$ mit einem leichten Überschuss bezogen auf zwei Äquivalente XeF_2 umgesetzt. Als Lösemittel wurde PFP statt CH_2Cl_2 gewählt, da es oxidationsstabiler ist (Gl. 115). Bei Umsetzungen von XeF_2 mit stärker Lewis-aciden Difluorboranen als $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ wurden in CH_2Cl_2 geringere Ausbeuten erzielt, da in diesem Fall durch stärker polarisiertes XeF_2 in erhöhtem Maße Chlor in CH_2Cl_2 attackiert wurde. Diese Konkurrenzreaktion kann durch verwenden von PFP als Lösemittel bei tiefen Temperaturen verhindert werden.^[23]



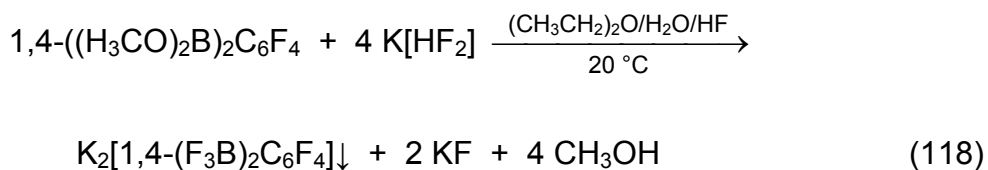
Für das unbekannte Diboran $1,4\text{-(F}_2\text{B)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ musste eine Synthesestrategie entwickelt und optimiert werden. Als Startmaterial diente dabei $1,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$. Seine Umsetzung mit Mg-Spänen in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ lieferte jedoch nicht analog zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ das gewünschte Di-Grignard-Reagenz $1,4\text{-(BrMg)}_2\text{C}_6\text{F}_4$. Auch durch Zugabe von Br_2 oder I_2 ließ sich die Metallierung nicht wirklich starten bzw. es fand nur ein sehr langsamer Umsatz statt. Aus der Literatur war nur eine Publikation zur Synthese von $1,4\text{-(BrMg)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ bekannt.^[147] Sie erfolgte in Tetrahydrofuran bei 0°C durch Umgrignardierung mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$. Diese Methode wurde modifiziert und bei 20°C in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ durchgeführt. Da das gewünschte Produkt $1,4\text{-(BrMg)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ sehr schlecht löslich ist, können die Verunreinigungen in der Mutterlauge abgetrennt werden. (Gl. 116).



Zu der voluminösen Suspension von $1,4\text{-(BrMg)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ wurde die dreifache Menge an $\text{B(OCH}_3)_3$ gegeben. Da in der Mutterlauge immer ein großer Überschuss an $\text{B(OCH}_3)_3$ vorlag, konnte das Produkt $1,4\text{-((H}_3\text{CO)}_2\text{B)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in hoher Reinheit synthetisiert werden. Es wurden keine Produkte mit zwei oder mehr B–C-Bindungen pro Bor-Atom gefunden.

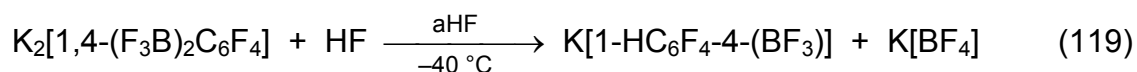


Nachdem das Lösemittel und der $\text{B(OCH}_3)_3$ -Überschuss im Vakuum entfernt worden waren, konnte aus dem festen Rückstand $1,4\text{-((H}_3\text{CO)}_2\text{B)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ extrahiert (Löslichkeit: $47,4 \text{ mg/mL}$; $0,161 \text{ mmol/mL}$) und zu einer $\text{K[HF}_2\text{]}$ -Lösung in 3% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ gegeben werden. Bei der $\text{CH}_3\text{O-F}$ -Substitution fand keine vollständige Substitution aller Methoxy-Gruppen statt. Im isolierten Feststoff lag mit 5% noch $\text{K}_2[1,4\text{-(CH}_3\text{OF}_2\text{B)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ vor. Deshalb wurde das Rohprodukt mit 10% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ versetzt und anschließend konnte reines $\text{K}_2[1,4\text{-(F}_3\text{B)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ isoliert werden (Gl. 118).



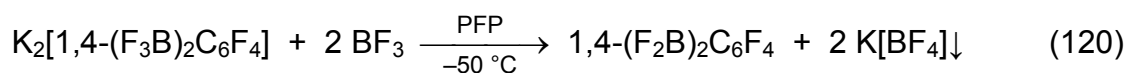
NMR-spektroskopisch konnte $\text{K}_2[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (Löslichkeit: 13,9 mg/mL; 0,0384 mmol/mL) charakterisiert werden. Das Salz ist in 48% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (3,6 mg/mL; 0,010 mmol/mL) schwer löslich und unlöslich in H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CN , CH_3NO_2 und polaren Lösemitteln wie CH_2Cl_2 .

In 48% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ zersetzte sich $\text{K}_2[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ schon nach einem Tag unter Protodeborierung zu 30% $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ und 31% $[\text{BF}_4]^-$. Um die Protodeborierungsgeschwindigkeit mit der von $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^{[97]}$ vergleichen zu können, wurde der Zerfall von $\text{K}_2[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ unter gleichen Bedingungen in aHF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht (Gl. 119).



Bei der Protodeborierung von $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ resultierten nach 4 Stunden 95% $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$, 5% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und 6% $[\text{BF}_4]^-$,^[97] während das Diborat $[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ mit 81% neben 19% $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ und 20% $[\text{BF}_4]^-$ vorlag und sich demnach deutlich schneller zersetzte.

Die Umsetzung von unlöslichem $\text{K}_2[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ mit BF_3 in PFP bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte das gewünschte Diboran $1,4-(\text{BF}_2)_2\text{C}_6\text{F}_4$ (Gl. 120). Dabei ist wie bei der Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ ^[144] die Ausfällung von $\text{K}[\text{BF}_4]$ die treibende Kraft der Reaktion.



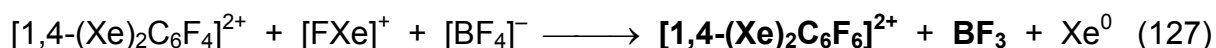
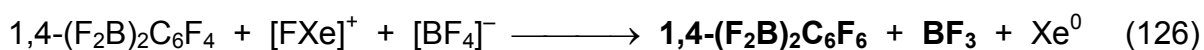
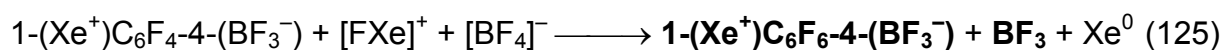
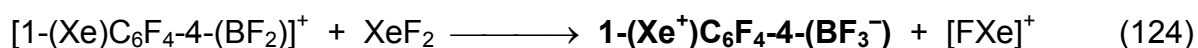
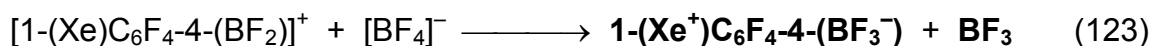
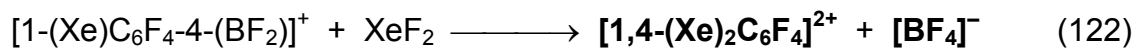
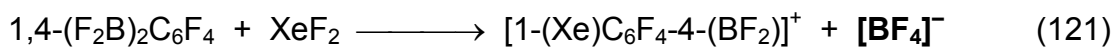
Überschüssiges BF_3 konnte im dynamischen Feinvakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ nicht vollständig entfernt werden ohne PFP abzudestillieren. Mit der skizzierten Syntheseroute war es gelungen $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ gut zugänglich zu machen.

Um optimale Reaktionsbedingungen für die Xenodeborierung zu haben, wurde eine verdünnte Lösung von XeF_2 in PFP bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und unter kräftigem Rühren dazu $1,4-(\text{BF}_2)_2\text{C}_6\text{F}_4$ in PFP langsam bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Es bildete sich schnell ein voluminöser gelber Niederschlag. Die Mutterlauge enthielt

1,4-Bis(difluorboryl)-2,3,3,5,6,6-hexafluorocyclohexa-1,4-dien, 1,4-(F₂B)₂C₆F₆ und BF₃. Der Feststoff wurde in aHF bei –78 °C untersucht und bestand aus den beiden Xe–C-Hauptprodukten 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[–]) (47%) und 1-(Xe⁺)C₆F₆-4-(BF₃[–]) (42%) und [BF₄][–] (45%), sowie den Nebenprodukten [1-(Xe)C₆F₆-4-H]⁺ (5%), [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ (2%) und 1,4-(Xe⁺)₂C₆F₆ (1%) und zwei unbekannten Verbindungen [1-(Xe)C₆F₄-4-Q]⁺ (3%) und 1-RC₆F₆-4-T (5%). Die Produktpalette legt die Schlussfolgerung nahe, dass es Reaktionskanäle geben muss, bei denen XeF₂ selbst bei so tiefen Temperaturen Fluor an die 1,4-C₆F₄-Einheit addiert. Bei der Reaktion von C₆F₅BF₂ mit XeF₂ in CH₂Cl₂ wurden bei höheren Temperaturen wie z. B. –40 °C keine Ringfluorierungsprodukte beobachtet.^[92] Die Oxidation des Aromaten in [C₆F₅Xe]⁺ zu [2,3,3,4,5,6,6-C₆F₇Xe]⁺ und [2,3,3,4,4,5,5,6,6-C₆F₉Xe]⁺ konnte mit XeF₂ in aHF erst bei –10 bis 19 °C stattfinden. Dafür muss die Xe–F-Bindung stark polarisiert werden, damit „[FXe]⁺“ als Oxidationsmittel wirksam werden kann.^[104] Von den möglichen Reaktionswegen, die zu Cycloalkenylen führen können, sollen einige diskutiert werden.

Das sehr Lewis-acide Diboran 1,4-(F₂B)₂C₆F₄ kann die Xe–F-Bindung in XeF₂ so stark polarisieren, dass „[FXe]⁺“ die Ringfluorierung ermöglicht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Koprodukt zu „[FXe]⁺“ nämlich [1-(BF₂)C₆F₄-4-(BF₃)][–] leichter der Oxidation zugänglich ist als das Diboran. Nimmt man alternativ als ersten Schritt die Xenodeborierung an, so besitzt das resultierende Kation [1-(Xe)C₆F₄-4-(BF₂)]⁺ eine sehr Lewis-acide BF₂-Gruppe, die F[–] von XeF₂ oder [BF₄][–] abstrahieren kann. Die Ringfluorierung wäre der Folgeschritt. Das als Hauptprodukt identifizierte Zwitterion 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[–]) kann auf zwei Wegen aus dem Kation [1-(Xe)C₆F₄-4-(BF₂)]⁺ entstanden sein. Entweder durch Fluoridabstraktion aus [BF₄][–] oder XeF₂. Das Fluoroxenonium-Kation kann im letzteren Falle den aromatischen Ring von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[–]) relativ leicht oxidieren. Deutlich schwerer zu oxidieren sind die elektronenärmeren Aromaten 1,4-(F₂B)₂C₆F₄ und [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺. Die zweite Xenodeborierungsreaktion am [1-(Xe)C₆F₄-4-(BF₂)]⁺-Kation findet nur untergeordnet statt. In allen durchgeführten Experimenten entstanden in Summe nicht mehr als 10% [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺, [1,4-(Xe)₂C₆F₆]²⁺ und [1-(Xe)C₆F₆-4-H]⁺. Die Bildung von [1,4-(Xe)₂C₆F₆]²⁺ kann durch Xenodeborierung von [1-(Xe)C₆F₆-4-(BF₂)]⁺ erfolgt sein. Dabei kann [1-(Xe)C₆F₆-4-(BF₂)]⁺ zudem eine weitere Quelle für die Bildung von [FXe]⁺ aus XeF₂ sein. Im Folgenden soll der wahrscheinliche

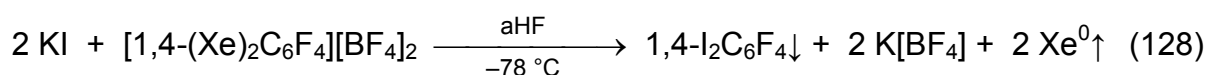
Reaktionsablauf zusammengefasst werden. Die beobachteten Produkte sind fett ausgezeichnet:



Aufgrund dieser vielen Reaktionskanäle und absolut geringen Bildung des Dikations $[\textbf{1,4-(Xe)}_2\textbf{C}_6\textbf{F}_4]^{2+}$, erscheint seine gezielte Synthese und Isolierung aus dem Reaktionsgemisch durch diese Methode der Xenodeborierung nicht möglich zu sein. Obwohl das oxidationsstabilere Lösemittel PFP verwendet und die Temperatur deutlich niedriger als üblich gehalten wurde, konnte die oxidative Fluorierung nicht verhindert werden. Ein großes Problem für die Synthese des Dikations stellen auch die Fluoridaffinitäten von $[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_2)]^+$ und $[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_2)]^+$ dar, da sie beide zu den Zwitterionen $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ und $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ weiterreagieren und einen Gesamtgehalt von 89% ausmachen. Diese beiden Verbindungen sind dennoch von großem Interesse, da sie die ersten Beispiele für zwitterionische Organoxenon(II)-Verbindungen sind. Deshalb wurde die gezielte Synthese und Isolierung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ untersucht (Kap. 3.3.2).

3.3.1.1 Umsetzung von $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ (im Produktgemisch) mit KI

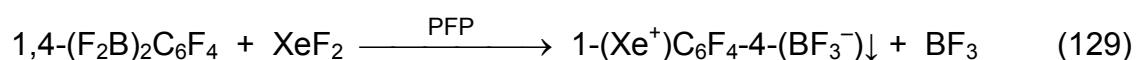
Das Dioxenonium-Kation $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ wurde NMR-spektroskopisch im Gemisch identifiziert und konnte auch durch gezielte Folgereaktionen nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung mit Iodid resultierte die isoelektronische molekulare Diiod-Verbindung $1,4-\text{I}_2\text{C}_6\text{F}_4$. Das Reaktionsgemisch aus $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$, $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_6]^{2+}$, $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$, $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$, $[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_6-4-\text{H}]^+$ und $[\text{BF}_4]^-$ wurde dazu in aHF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit KI umgesetzt. Der Feststoff der Suspension wurde isoliert und größtenteils in CH_3CN gelöst. $1,4-\text{I}_2\text{C}_6\text{F}_4$ wurde zu dieser Suspension zudosiert und erlaubte es das Produkt zu identifizieren (Gl. 128).



Da für die weiteren Produkte die entsprechenden Iod-Verbindungen unbekannt sind, konnten sie nicht als Referenzsubstanzen herangezogen werden.

3.3.2 Synthese von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$

Da die Umsetzung von zwei Äquivalenten XeF_2 mit einem Äquivalent $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ nur in untergeordnetem Maße zu $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ führte, aber zum größten Teil das 1:1 Reaktionsprodukt, nämlich die beiden zwitterionischen Organoxenon(II)-Verbindungen $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ (47%) und $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ (42%) lieferte (Kap. 3.3.1), wurde die Möglichkeit einer gezielten Synthese und Isolierung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ geplant. Die äquimolare stöchiometrische Umsetzung von XeF_2 mit $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ sollte im oxidationsstabilen Lösemittel PFP durchgeführt werden.



Festes Xenondifluorid wurde unter kräftigem Rühren zur Diboran-Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Da sich XeF_2 langsam in der Reaktionslösung löst, lag es in der ersten Reaktionsphase im deutlichen Überschuss vor. Dabei bildete sich ein beige-farbener

Niederschlag. Die Mutterlauge enthielt neben unumgesetztem 1,4-(F₂B)₂C₆F₄ (32%) auch signifikante Mengen des Fluoradditionsproduktes 1,4-(F₂B)₂C₆F₆ (68%). Der verunreinigte Feststoff wurde nach dem Trocknen im Vakuum so lange mit 27%iger wässriger HF bei 0 °C gewaschen bis im resultierenden hellgelben Feststoff reines 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) mit einer Ausbeute von 13% isoliert werden konnte. Das Produkt wurde zwei Stunden bei 20 °C im Feinvakuum getrocknet. Die Gesamtmenge an 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) (isolierter Feststoff und gelöster Anteil in 27% HF_(aq)) betrug 34%. Das Zwitterions zeichnet sich durch eine schlechte Löslichkeit in 27% HF_(aq) bei 0 °C aus (5,73 mg/mL; 0,0165 mmol/mL). Bei -60 °C war sie vergleichbar (5,46 mg/mL; 0,0157 mmol/mL). Die Verunreinigungen in den Waschlösungen bestanden im Wesentlichen aus [BF₄]⁻, [1,4-(F₃B)₂C₆F₄]²⁻ und einer unbekannten Trifluoroborat-Verbindung, bei der es sich um [1-HC₆F₆-4-(BF₃)]⁻ oder [1,4-(F₃B)₂C₆F₆]²⁻ handeln könnte. Das isolierte Zwitterion 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) erwies sich als schlecht löslich in CH₃CN und mäßig löslich in aHF.

Der niedrige Umsatz zum erwünschten Produkt lässt sich vor allem damit erklären, dass an der Oberfläche der XeF₂-Kristalle die lokalen Konzentrationen an XeF₂ zu hoch waren. Nach der Xenodeborierung konnte das Kation [1-(Xe)C₆F₄-4-(BF₂)]⁺ konkurrierend zur Fluoridabstraktion aus [BF₄]⁻ mit einem weiteren XeF₂-Molekül zu 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) und [FXe]⁺ reagieren (Kap. 3.3.1; Gl. 124). [FXe]⁺ kann seinerseits Fluor an die Phenylen-Gruppe des Borat-Anions addieren. Die Reaktionstemperatur mit -40 °C könnte zudem zu hoch gewesen sein.

Deswegen wurde die äquimolare stöchiometrische Umsetzung von vollständig gelöstem und stark verdünntem XeF₂ mit 1,4-(F₂B)₂C₆F₄ bei -78 °C in PFP wiederholt. Es bildete sich ein voluminöser gelber Niederschlag. In der Mutterlauge wurde nur 1,4-(F₂B)₂C₆F₆ detektiert, welches jedoch 22% der eingesetzten Menge von 1,4-(F₂B)₂C₆F₄ entsprach. Der Feststoff wurde isoliert und vollständig in kalter (-78 °C) aHF aufgenommen. Die Synthese von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) konnte optimiert werden, denn es lag zu 77% in der Lösung vor. Zudem wurden 13% 1-(Xe⁺)C₆F₆-4-(BF₃⁻), 7% [1-(Xe)C₆F₆-4-H]⁺ und 3% [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ neben 51% [BF₄]⁻ detektiert. Der Anteil beider Zwitterionen steigerte sich auf 90%, wobei der Anteil der Fluorierungsprodukte im isolierten Feststoff nur 20% betrug. Wenn der Verlust von 1,4-(F₂B)₂C₆F₆ in der PFP-Phase mitgerechnet wird, sinkt der Gesamtgehalt von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) auf 63%. Wenn bei der Umsetzung noch stärker verdünnt wird, könnte der Anteil der Fluoradditionsprodukte weiter gesenkt

werden und die Ausbeute von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ zunehmen. Die Xenodeborierung scheint mit $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ schneller stattzufinden als mit $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_6$, da nach Reaktionsende neben $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_6$ kein $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in der PFP-Mutterauge detektiert wurde. Wenn ein deutlicher Unterschuss an XeF_2 zu $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ gewählt wird, könnte es das Produktbild weiter zu Gunsten von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ verbessern, auch wenn Nebenprodukte wahrscheinlich nicht vollständig verhindert werden können. Zum Reaktionsablauf können die Gleichungen (121) bis (127) wie in Kapitel 3.3.1 herangezogen werden, wobei je nach Produktpalette bestimmte Reaktionskanäle bevorzugt werden.

3.3.2.1 Thermische Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ im festen Zustand

Der Feststoff $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ zeigte bei DSC-Messungen einen Zersetzungspunkt von $148\text{ }^\circ\text{C}$ (T_{Onset}). Dieser ist nur geringfügig niedriger als der von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $157\text{ }^\circ\text{C}$.^[95] Im Gegensatz zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (Schmp.: $81\text{ }^\circ\text{C}$, DSC) geht aber der Zersetzung des Zwitterions kein Schmelzprozess voraus. Die zwitterionische Natur ermöglicht besondere Verhältnisse der Elektronendichte im aromatischen C_6F_4 -Fragment, nämlich die Anreicherung von σ -Elektronendichte über C^4 in Kombination mit dem Abzug solcher über C^1 , sowie die Polarisierung der π -Elektronen durch $\text{Xe}(\text{II})$ hin zu C^1 , ohne dass die BF_3 -Gruppe an C^4 einen Rückbindungsanteil leisten kann. Im Feststoff sollte $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ als starker Dipol kettenartige Anordnungen ausbilden, wobei am positiv geladenen Xenon-Substituenten ein Fluoratom der negativ geladenen BF_3 -Gruppe eines anderen Zwitterionenmoleküls koordiniert. Das hellgelbe $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ -Salz wurde nach der Isolierung einen Monat lang bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und zeigte wie $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ unter diesen Bedingungen keinen Zerfall. Das Fehlen eines Schmelzpunktes beim Zwitterion $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ kann auf seine kettenartige Aggregation zurückzuführen sein, deren Auflösung soviel Energie erfordert, dass die thermische Zersetzung bevorzugt erfolgt.

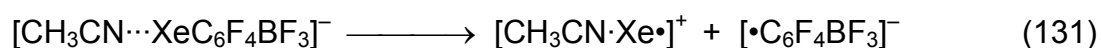
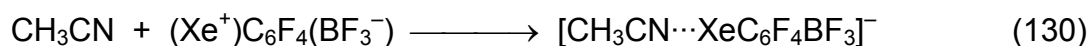
Lösungen der beiden Salze $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ im koordinierenden Lösemittel CH_3CN sollten sich in der thermischen Stabilität deutlicher unterscheiden. Bei $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ wird beim Lösevorgang in CH_3CN das

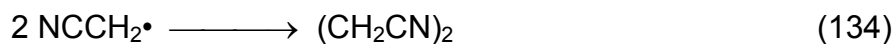
Kation vom Anion getrennt, sodass das Kation als Addukt $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3]^+$ vorliegt, während das Anion nur schwach von CH_3CN solvatisiert wird. Das Zwitterion muss in CH_3CN -Lösung in Form eines neutralen Teilchen z. B. als $\text{CH}_3\text{CN}\cdot(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4(\text{BF}_3^-)$ vorliegen.

3.3.2.2 Thermische Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in Lösung

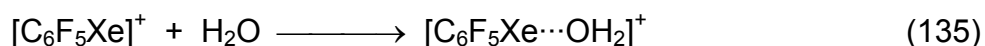
Die thermische Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in Lösung wurde im basischen (CH_3CN) und sauren Milieu (27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ und aHF) untersucht.

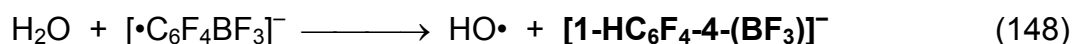
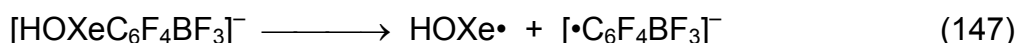
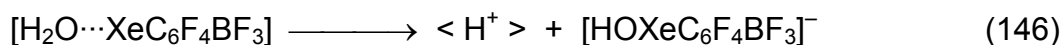
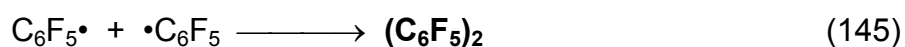
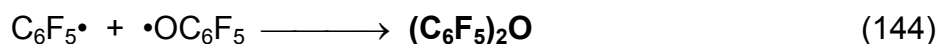
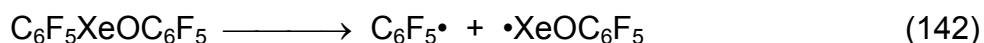
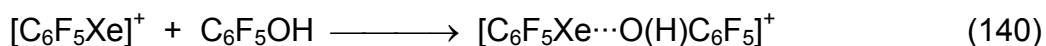
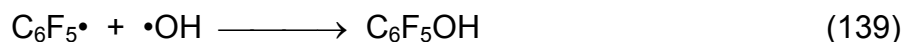
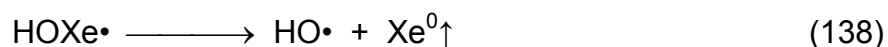
Eine Lösung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in CH_3CN zeigte nach 30 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ keinen Zerfall. Nach 20 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ hatten sich nur 2% $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ zu $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ zersetzt. Abweichend davon wurden bei $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ unter gleichen Bedingungen noch keine Zersetzungsprodukte beobachtet. Erst nach 2 d bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Zerfall gefunden (5% $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$).^[97] Das Zwitterion wies damit in CH_3CN eine annähernd gleich hohe thermische Stabilität wie $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ auf. Die Zersetzung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ wird wie bei $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ auch durch Koordination des N-Terminus von CH_3CN an Xenon initiiert, wodurch die Xe–C-Bindung geschwächt wird. Die Xe–C-Bindung wird unter Bildung der Radikale $[\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{Xe}]^+$ und $[\cdot\text{C}_6\text{F}_4\text{BF}_3]^-$ homolytisch gespalten. Beide Radikale können mit dem Lösemittel weiter reagieren und bilden dabei elementares Xenon neben H^+ , $\text{NCCH}_2\cdot$ und $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$. Die Lösemittelradikale können zu $(\text{CH}_2\text{CN})_2$ rekombinieren. Das folgende Reaktionsschema beschreibt einen plausiblen Reaktionsablauf. Das beobachtete Zerfallsprodukt ist fett ausgezeichnet:





Wurden 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) und [C₆F₅Xe][BF₄] gemeinsam in 27% HF_(aq) bei 0 °C gelöst, konnte nach 2 h noch keine Zersetzung detektiert werden. Nach 20 h bei 20 °C waren 37% von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) und 60% [C₆F₅Xe]⁺ abreagiert. Nach 3 d waren beide Verbindungen unter Bildung einer Suspension vollständig zerfallen und zwar zu [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ bzw. (C₆F₅)₂ und (C₆F₅)₂O. Dabei war [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ vollständig gelöst und (C₆F₅)₂ und (C₆F₅)₂O waren schwer löslich. Der kompetitive Vergleich der thermischen Stabilitäten zeigt eine schnellere Solvolyse von [C₆F₅Xe]⁺. Nach Koordination von H₂O (pKs: 15,7) an Xe(II) des [C₆F₅Xe]⁺-Kations kann das resultierende stark saure Addukt [C₆F₅Xe⋯OH₂]⁺ unter Bildung des intrinsisch instabilen Moleküls C₆F₅XeOH deprotoniert werden. Es folgt die homolytische Spaltung der Xe–C-Bindung zu C₆F₅•- und HOXe•-Radikalen, welche weiter zu elementarem Xenon und HO•-Radikalen reagieren können. Das Radikal C₆F₅• kann anschließend im Lösemittelkäfig mit HO• zu C₆F₅OH kombinieren oder mit C₆F₅• das Biphenyl (C₆F₅)₂ bilden. Die Bildung von H₂O₂ ist auch denkbar. Da kein C₆F₅H beobachtet wurde, scheint die Reaktion von C₆F₅• mit H₂O in 27% HF_(aq) relativ langsam stattzufinden. Einen weiteren Reaktionskanal kann C₆F₅OH (pKs: 5,5)^[143] durch die Koordination an [C₆F₅Xe]⁺ und folgender Deprotonierung zum intrinsisch instabilen C₆F₅XeOC₆F₅ ermöglichen. Die Kombination der Zerfallsprodukte C₆F₅• und C₆F₅O• im Lösemittelkäfig würde die Bildung von (C₆F₅)₂O erklären. Nach Koordination von H₂O (pKs: 15,7) an Xe(II) im Zwitterion 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) kann durch Deprotonierung das intrinsisch instabile Anion [HOXeC₆F₄BF₃]⁻ resultieren. Die Xe–C-Bindung kann unter Bildung von HOXe• und [•C₆F₄BF₃]⁻ homolytisch gespalten werden. Die Reaktion des Radikalanions [•C₆F₄BF₃]⁻ mit H₂O scheint im Gegensatz zu C₆F₅• ein übergeordneter Reaktionskanal zu sein, da nur ein Produkt [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ detektiert wurde. Das folgende Reaktionsschema beschreibt einen plausiblen Reaktionsablauf für die Solvolyse von [C₆F₅Xe]⁺ und 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) in 27% HF_(aq). Beobachtete Zerfallsprodukte sind fett ausgezeichnet:





Lösungen von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) in aHF bei -10 °C zeigten nach 17 h noch keine Zersetzung. Hingegen zeigen aHF-Lösungen des verwandten Salzes K[C₆F₅BF₃] bei -40 °C schon nach 4 h Protodeborierung (5% C₆F₅H und [BF₄]⁻).^[97] Dies spricht für die deutliche Abnahme der Nukleophilie am Bor-gebundenen C⁴-Atom im Zwitterion. Aufgrund der niedrigen Reaktivität der B-C-Bindung gegenüber HF können Umsetzungen mit 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) in kalter aHF durchgeführt werden.

3.3.3 NMR- und Raman-spektroskopische Charakteristika von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$

Lösungen von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in CH_3CN , 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ und aHF waren aufgrund ausreichender Stabilität des Zwitterions prinzipiell geeignet auch für längere NMR-Messungen. Gute ^{19}F -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{129}Xe -NMR-Spektren konnten in aHF erhalten werden. Die schlechtere Löslichkeit in CH_3CN schränkte den Informationsgehalt aus dem ^{13}C -Spektrum ein, da C^1 und C^4 trotz Breitband- ^{19}F -Entkopplung nicht beobachtet werden konnten. Noch schwerer als in CH_3CN ist $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (5,73 mg/mL bzw. 16,5 $\mu\text{mol/mL}$ bei 0 °C) löslich. In 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ konnten keine auswertbaren ^{13}C - und ^{129}Xe -NMR-Spektren erhalten werden. Abb. 14 in Kap. 4.2 zeigt die Bezeichnung der F^n - und C^n -Atome.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ wird neben der BF_3 -Einheit ein A_2B_2 -Spinsystem für die C_6F_4 -Gruppe gefunden. Die *meta*-F-Resonanz ($\text{F}^{3,5}$) erscheint in aHF (–10 °C) hochfrequent bei –124,7 ppm als Multiplett. Die *ortho*-F-Resonanz ($\text{F}^{2,6}$) wurde mit –126,8 ppm tieffrequent von $\text{F}^{3,5}$ beobachtet. Damit erfolgt die Signalabfolge umgekehrt zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$. $\delta(\text{F}^{2,6})$ erscheint als Multiplett mit ^{129}Xe -Satelliten ($^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 53 \text{ Hz}$, $I = \frac{1}{2}$, 26,44%). Die zugehörigen ^{13}C -Satelliten ($I = \frac{1}{2}$, 1,11%) wurden ebenfalls detektiert ($^1J(\text{F}^3-\text{C}^3, \text{F}^5-\text{C}^5) = 250 \text{ Hz}$; $^1J(\text{F}^2-\text{C}^2, \text{F}^6-\text{C}^6) = 262 \text{ Hz}$). Bei tieferen Frequenzen bei –133,6 ppm wird die BF_3 -Einheit gefunden. Ihr Resonanzsignal ist nicht aufgelöst und erscheint als breites Singulett ($\Delta\nu_{1/2} = 145 \text{ Hz}$).

In Tab. 6 wird eine Übersicht zu den ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ und verwandten Verbindungen in diversen Lösemitteln gegeben. Die ^{19}F -NMR-Resonanzen zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten von dem an Xe(II) koordinierten Lösemittelliganden. Der Verschiebungswert für $\text{F}^{2,6}$ ändert sich signifikant in Abhängigkeit vom Lösemittelliganden, wohingegen kein nennenswerter Effekt für $\text{F}^{3,5}$ beobachtet wird. In aHF kommen die *ortho*-F-Resonanzen hochfrequent ($\delta = -126,8 \text{ ppm}$). Zu tieferen Frequenzen sind sie in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ verschoben ($\delta = -129,3 \text{ ppm}$) und noch tieffrequenter im stark koordinierenden CH_3CN ($\delta = -129,9 \text{ ppm}$). Messungen bei diversen Temperaturen haben nur einen sehr kleinen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der ^{19}F -Resonanzen von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ ergeben. Weitere Informationen über die Wirkung des

Lösemittel liganden liefert die Spin-Spin-Kopplung von $F^{2,6}$ mit ^{129}Xe über drei Bindungen. Generell geht eine größere Kopplungskonstante einher mit einem stärker koordinierenden Liganden wie bei $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (Kap. 3.1.5.6) und $[\text{2,6-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{Xe}]^{+ [113]}$ aufgezeigt wurde. Derselbe Trend wird auch bei $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ beobachtet. In aHF muss ein relativ „nacktes“ Xe^+ in $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ vorliegen, worauf die kleine Kopplungskonstante von 53 Hz hinweist. Mit 59 Hz ist sie deutlich größer in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$, wo H_2O bevorzugt vor HF an $\text{Xe}(\text{II})$ koordinieren kann. Eine kleine Zunahme wird im stark koordinierendem CH_3CN ($^3J(F^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 60 \text{ Hz}$) festgestellt. Das BF_3 -Fragment zeigt in aHF und 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ nur ein breites Singulett, während in CH_3CN das Signal in ein Quartett ($^1J(F-^{11}\text{B}) = 40 \text{ Hz}$) von Triplets ($^4J(F-F^{2,6}) = 12 \text{ Hz}$) aufgelöst ist.

Werden in aHF bei -30°C die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten von neutralem $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ mit denen des zweifach positiv geladenen $[\text{1,4-(Xe)}_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ -Kations verglichen, zeigt die chemische Verschiebung der *ortho*-F-Resonanzen ($F^{2,6}$) beim Dikation eine starke Entschirmung ($\delta = -113,8 \text{ ppm}$), welche auf den sehr starken induktiven Effekt der beiden positiv geladenen Xenonzentren zurückzuführen ist. Im Zwitterion erscheinen die chemischen Verschiebungen für $F^{2,6}$ mit $-127,0 \text{ ppm}$ bei deutlich tieferen Frequenzen. Auch in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ wird $\delta(F^{2,6})$ mit $-123,6 \text{ ppm}$ um $9,8 \text{ ppm}$ tieffrequenter als im Dixenonium-Kation gefunden.

Die ^{11}B -NMR-Resonanzen für $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ werden mit Verschiebungswerten von $1,9 \text{ ppm}$ in aHF bei -10°C , $0,9 \text{ ppm}$ in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ bei 24°C und $1,2 \text{ ppm}$ in CH_3CN bei 0°C im Bereich für Perfluoraryltrifluoroborate gefunden. Aufgelöst zu einem Quartett erscheint das Signal in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ mit $^1J(\text{B-F}) = 43 \text{ Hz}$ und in CH_3CN mit $^1J(F-^{11}\text{B}) = 41 \text{ Hz}$. In CH_3CN bei 24°C erscheint die ^{11}B -NMR-Resonanz von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ bei $1,6 \text{ ppm}$ mit $^1J(\text{B-F}) = 43 \text{ Hz}$.^[97]

Die ^{129}Xe -NMR-Resonanz von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ wurde in aHF bei -10°C ($\delta = -3982 \text{ ppm}$) und -80°C ($\delta = -3998 \text{ ppm}$) und in CH_3CN bei 0°C ($\delta = -3858 \text{ ppm}$) beobachtet. Das Signal spaltet nur in ein Triplett auf. In aHF zeigt der Wert für die chemische Verschiebung nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Die $^3J(\text{Xe}-F^{2,6})$ -Kopplungskonstante beträgt in aHF 53 Hz und steigt in CH_3CN um 7 Hz auf 60 Hz an. Unter ähnlichen Messbedingungen wird das Xenonatom in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ sowohl in aHF ($\delta = -3832 \text{ ppm}$; -40°C) als auch in CH_3CN ($\delta = -3803 \text{ ppm}$; 24°C) deutlich entschirmt gefunden und die Kopplung von ^{129}Xe zu $F^{2,6}$ um 5 Hz in aHF bzw. 7 Hz in CH_3CN größer bestimmt. Im Kation $[\text{1,4-(Xe)}_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ werden in aHF

($\delta = -3824$ ppm) die Xenonatome stark entschirmt und weisen mit 60 Hz eine um 7 Hz größere Kopplungskonstante $^3J(^{129}\text{Xe}-\text{F}^{2,6})$ auf. Die bei der Synthese von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ durch Ringfluorierung entstandenen Nebenprodukte $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ ($\delta = -4004$ ppm), $[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_6-4-\text{H}]^+$ ($\delta = -3970$ ppm) und $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_6]^{2+}$ ($\delta = -3865$ ppm) können nicht direkt mit den aromatischen Verbindungen verglichen werden. Untereinander zeigen ihre ^{129}Xe -NMR-Resonanzen in aHF bei -80 °C von Zwitterion zum Dikation eine Verschiebung zu höheren Frequenzen.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ ergab in aHF bei -10 °C, dass das Xenon-gebundene C^1 -Atom in aHF bei -30 °C eine hochfrequente Verschiebung ($\delta(\text{C}^1) = 83,7$ ppm) und eine kleinere skalare Kopplung zu ^{129}Xe ($^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 82$ Hz) aufwies als in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ ($\delta(\text{C}^1) = 80,3$ ppm; $^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 85$ Hz).

Die Raman-spektroskopische Untersuchung des hellgelben Feststoffes von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ wurde bei 20 °C in einem FEP-Inliner durchgeführt. Im Raman-Spektrum ist die intensivste Bande bei 187 cm^{-1} der charakteristischen Xe–C-Streckschwingung zuzuordnen. Zum Vergleich weist $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ ^[98] einen höheren Wert von 205 cm^{-1} auf. Die $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ -Valenzschwingung fällt zusammen mit Deformationsschwingungen $\delta(\text{CCF})$ in der Ebene. Der kleinere $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ -Wert kann als ein Hinweis für eine längere und gegebenenfalls schwächere Xe–C-Bindung angesehen werden.

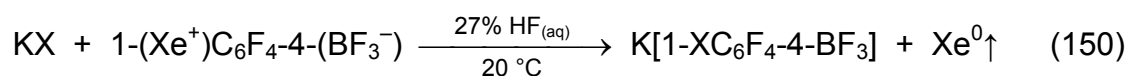
Tab. 6 ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopische Daten von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ und verwandten Verbindungen (δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	Lösemittel	T (°C)	1,4- C_6F_4 -Gruppe			1,4- C_6F_6 -Gruppe				$-\text{BF}_3^-$	$-\text{Xe}^+$	
			$\text{F}^{2,6}$ (δ)	$\text{F}^{2,6}$ (J) ^a	$\text{F}^{3,5}$ (δ)	$\text{F}^{2'}$ (δ)	$\text{F}^{3',3'}$ (δ)	$\text{F}^{5'}$ (δ)	$\text{F}^{6',6'}$ (δ)	F (δ)	Xe (δ)	Xe (J) ^b
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	aHF	−10	−126,8	53	−124,7					−133,6	−3982	53
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	aHF	−30	−127,0	53	−124,8					−133,6		
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	aHF	−80	−127,4	54	−125,4					−133,6	−3998	53
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	27% HF _(aq)	24	−129,3	59	−128,6					−133,1		
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	CH ₃ CN	24	−129,9	60	−126,8					−134,0		
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	CH ₃ CN	0	−129,9	60	−127,2					−133,9	−3858	60
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	CH ₃ CN	−40	−130,0	60	−127,9					−133,7		
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]^{[95]}$	aHF	−40	−123,6	58	−138,2						−3832	58
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$	27% HF _(aq)	24	−125,8	67	−154,1							
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]^{[95]}$	CH ₃ CN	24	−124,8	67	−154,7						−3803	67
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]^{[95]}$	CH ₃ CN	−40	−125,5	68	−155,1						−3783	68
$[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$	aHF	−30	−113,8		−113,8							
$[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$	aHF	−80	−114,6		−114,6						−3823	60
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$	aHF	−30				−88,5	−96,0	−115,5	−94,9	−135,1		
$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$	aHF	−80				−89,3	−96,8	−116,0	−95,7	−135,1	−4004	68
$[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_6-4-\text{H}]^+$	aHF	−30				−84,1	−109,3	−116,1	−107,3			
$[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_6-4-\text{H}]^+$	aHF	−80				−84,9	−110,1	−116,5	−108,1		−3970	73
$[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_6]^{2+}$	aHF	−80				−83,7	−93,2	−83,7	−93,2		−3865	69

^a $^3J(\text{F}^{2,6} - ^{129}\text{Xe})$; ^b $^3J(^{129}\text{Xe} - \text{F}^{2,6})$ oder $^3J(^{129}\text{Xe} - \text{F}^{2'})$

3.3.4 *Reaktivität von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) gegenüber Nukleophilen*

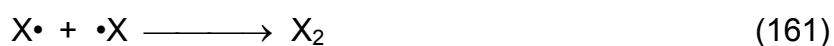
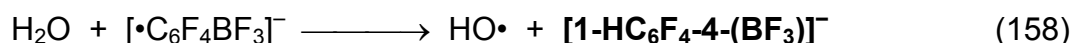
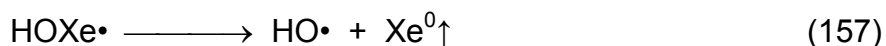
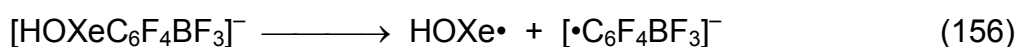
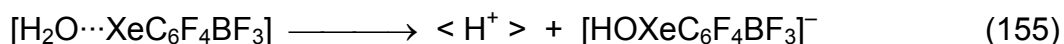
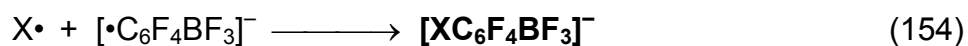
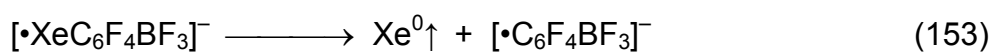
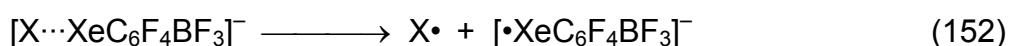
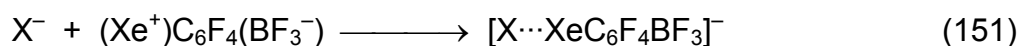
Da das Zwitterion 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) eine ausreichende thermische Stabilität in 27% HF_(aq) bei 20 °C besaß (Kap. 3.3.2.2), konnten in diesem Medium Umsetzungen mit anionischen Nukleophilen durchgeführt werden, um neuartige Tetrafluorphenyl-trifluorborate zu synthetisieren. Es wurden die Kalium-Salze der Halogenide und eines Pseudohalogenids X⁻ (X = I, Br, Cl, F, CN) ausgewählt und im ca. 100-fachen Überschuss zum Zwitterion eingesetzt. Erwartet wurde bei diesen Reaktionen die Umsetzung von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) zu den korrespondierenden unbekannten Verbindungen 1-XC₆F₄-4-(BF₃⁻) (X = I, Br, Cl, CN) (Gl. 150). Als Lösemittel eigneten sich aHF und CH₃CN weniger gut, da im ersteren Fall das Gleichgewicht von X⁻ zu HX stärker als in 27% HF_(aq) verschoben und somit die Reaktivität verlangsamt wird. Im basischen Lösemittel CH₃CN sind die Kalium-Salze der Halogenide und auch KCN praktisch unlöslich.



Die Untersuchungen ergaben, wie erwartet, dass Iodid und Bromid am schnellsten reagierten und in weniger als 10 Minuten zu [1-IC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ bzw. [1-BrC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ umgesetzt wurden. Das Zwitterion 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) wurde jedoch nicht quantitativ in die Halogenverbindungen überführt. Als Nebenprodukt wurde in einer Konkurrenzreaktion mit H₂O zudem [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ gebildet. Bei der Reaktion mit Iodid betrug sein Anteil 13% und mit Bromid 28%. Bei der Umsetzung mit Iodid hatte sich die Lösung zudem von hellgelb nach orangegelb verfärbt, was ein Hinweis auf die Bildung von kleinen Mengen I₂ sein könnte. Die Reaktion mit KCl war erst nach einem Tag vollständig und lieferte 71% [1-ClC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ und 29% [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻. Bei der Umsetzung mit Fluorid war 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) schon nach einem Tag vollständig verbraucht. Es wurde jedoch nicht [C₆F₅BF₃]⁻ beobachtet. KF erniedrigt die Acidität von 27% HF_(aq), womit H₂O bevorzugt für die Koordination an Xenon(II) zur Verfügung steht und die Xe-C-Bindung damit schneller homolytisch gespalten werden kann. Es resultierte nur [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻. Die Umsetzung mit dem Pseudohalogenid CN⁻ war nach 5 h

beendet und lieferte 65% $[1\text{-NCC}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3\text{)}]^-$, 11% $[1\text{-HC}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3\text{)}]^-$, 18% und 6% zweier unbekannter C_6F_4 -Verbindungen.

Das folgende Reaktionsschema beschreibt den plausiblen Reaktionsablauf für $[1\text{-(Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3^-)]$ mit X^- ($\text{X} = \text{I, Br, Cl, CN}$). Die beobachteten Zerfallsprodukte sind fett ausgezeichnet:



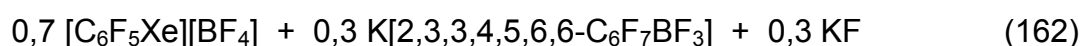
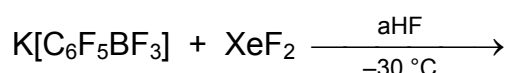
Um die Reaktivität von $1\text{-(Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3^-)$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ vergleichen zu können, wurde eine kompetitive Umsetzung von einem Halogenid mit beiden Salzen durchgeführt, um experimentelle Fehler ausschließen zu können. Da die Reaktionszeiten bei Iodid und Bromid zu schnell waren, wurde mit einem etwa 100-fachen Überschuss an KCl umgesetzt. Das Zwitterion $1\text{-(Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3^-)$

reagierte nach 22 h zu 88% $[1\text{-ClC}_6\text{F}_4\text{-4-BF}_3]^-$ und 12% $[1\text{-HC}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3)]^-$ ab, während $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ schon nach 7 h vollständig zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ umgesetzt war.

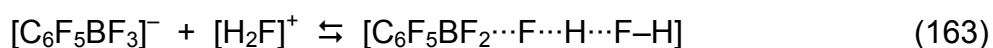
Es konnte gezeigt werden, dass $1\text{-(Xe}^+\text{)C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3^-)$ in wässriger HF-haltiger Lösung mit den Nukleophilen X^- ($\text{X} = \text{I, Br, Cl, CN}$) in die bisher unbekannten Tetrafluoraryltrifluoroborate überführt werden kann. Dabei spielt die Konkurrenzreaktion mit H_2O unter Bildung von $[1\text{-HC}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3)]^-$ eine reale aber untergeordnete Rolle. Die Reaktion mit KF führte nur zu schnellerem Zerfall des Zwitterions zu $[1\text{-HC}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3)]^-$. Am schnellsten reagieren wie erwartet die leicht oxidierbaren Halogenide I^- und Br^- . Es konnte zudem bei der Umsetzung mit KCl in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ gezeigt werden, dass $1\text{-(Xe}^+\text{)C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3^-)$ deutlich langsamer reagiert als $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$.

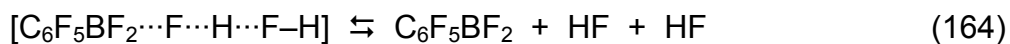
3.3.5 Umsetzung von $1\text{-(Xe}^+\text{)C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3^-)$ mit XeF_2 in aHF

Von $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ ist bekannt, dass es bei tiefen Temperaturen in aHF mit XeF_2 in wenigen Minuten zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ umgesetzt werden kann. Die Xenodeborierung (71%) wurde jedoch begleitet von der Fluoraddition an die Aryl-Gruppe zu $[2,3,3,4,5,6,6\text{-C}_6\text{F}_7\text{BF}_3]^-$ (29%) und Spuren von C_6F_6 (Gl. 162).^[148]

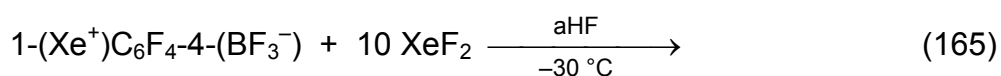


Das Produktbild kann damit erklärt werden, dass $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ in aHF protoniert werden kann und im Gleichgewicht mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ und $[\text{HF}_2]^-$ steht. $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ kann anschließend mit XeF_2 zu $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ und $[\text{BF}_4]^-$ reagieren. Da die Xe–F-Bindung in XeF_2 von HF stark polarisiert wird, können als Zwischenstufe auch $[\text{FXe}]^+$ und $[\text{HF}_2]^-$ resultieren. Fluoroxenonium kann den Aromaten in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ bzw. $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ oxidieren.





Das Zwitterion $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ war in aHF bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ solvolyse-stabil, wohingegen $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ sich schon bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ langsam umsetzte (Kap. 3.3.2.2). Diese Erkenntnis ermutigte, $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ mit XeF_2 in aHF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umzusetzen. Dabei könnte ein alternativer Reaktionsweg zur Synthese der Dikationen $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ oder $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_6]^{2+}$ resultieren. Ein Problem könnte aus dem starken +I-Effekt von Xe^+ erwachsen, wodurch die Abstraktion von Fluorid schwerer realisierbar sein sollte als in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ und die Bildung der Lewis-Säure $[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_2)]^+$ stark zurückgedrängt würde. Im ungünstigsten Fall könnte das Gleichgewicht sogar vollständig auf der Seite des Zwitterions liegen bleiben. Damit könnte die Reaktion sehr langsam verlaufen oder in einer Konkurrenzreaktion durch Fluorierung des Aromaten $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ entstehen. Die Umsetzung wurde abweichend zu der von $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ mit einem 10-fachen Überschuss an XeF_2 durchgeführt (Gl. 165).



Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt. Nach 80 Minuten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ war $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ vollständig und XeF_2 zu 29% verbraucht. Obwohl die Reaktion deutlich langsamer verlief als die von $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$, konnte zu keinem Zeitpunkt die Bildung von $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$, $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_6]^{2+}$ oder $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ detektiert werden. Stattdessen hatten sich neben dem Hauptprodukt $[\text{BF}_4]^-$ eine Vielzahl von ^{19}F -Resonanzsignalen unter anderem im Bereich der C_6F_4 -Fluoradditionsprodukte gebildet. Da keine Xenodeborierung beobachtet wurde, aber dennoch fast drei Äquivalente XeF_2 verbraucht wurden, muss die Fluoraddition favorisiert gewesen sein. Bei der Mehrfachfluoraddition an $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ sinkt die Stabilität der entsprechenden $\text{Xe}-\text{C}$ -Verbindung. Die Methode der Xenodeborierung in aHF ausgehend von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ eignete sich nicht, um $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ oder $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_6]^{2+}$ zu synthetisieren.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Vorbemerkungen zu Arbeitsmethoden

Die experimentellen Arbeiten wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon (Ar 4.8) mit folgenden Fremdgasanteilen (in Vol.-ppm) verwendet: N₂ (< 10), H₂O (< 4), O₂ (< 3), C_nH_m (< 0,2), CO₂ (< 0,2).

Hydrolyseempfindliche und hygroskopische Feststoffe wurden bei 20 °C in einer Glovebox (Firma Braun, mit Gasreinigung MB 100 G) unter Argonatmosphäre (< 1 Vol.-ppm H₂O) gelagert und gehandhabt. Temperaturempfindliche Verbindungen wurden bei längerer Lagerung in argongefüllten Glasfallen bei -70 ± 2 °C in einer Tiefkühltruhe (Firma GFL, 6383) aufbewahrt.

Chemikalien, die mit Glas reagieren können, wurden in Equipment aus fluorierten Kunststoffen gehandhabt. Sie bestanden aus FEP, einem Blockcopolymer aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen $-\text{[(CF}_2\text{CF}_2)_n\text{-(CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{))}_m\text{]}_x$ (Schmp.: 260 °C; max. Arbeitstemperatur: 205 °C), PFA, einem Blockcopolymer aus Tetrafluorethylen und (Perfluoralkoxy)trifluorethylen $-\text{[(CF}_2\text{CF}_2)_n\text{-(CF}_2\text{CF(OR}_F\text{))}_m\text{]}_x$ (Schmp.: 305 °C; max. Arbeitstemperatur: 260 °C), PTFE (Teflon®), Polytetrafluorethylen $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{]}_x$ (Schmp.: 327 °C; max. Arbeitstemperatur: 260 °C), oder aus PCTFE (Kel-F®), einem Polymer aus Chlortrifluorethylen $-\text{[CClFCF}_2\text{]}_x$ (Schmp.: 240 °C; max. Arbeitstemperatur: 180 °C).^[149]

Die Reaktionen erfolgten in FEP-Inlinern ($\varnothing_i = 3,50$ mm; $\varnothing_a = 4,10$ mm), FEP-Fallen ($\varnothing_i = 8,0$ mm; $\varnothing_a = 9,0$ mm oder $\varnothing_i = 23,0$ mm; $\varnothing_a = 25,4$ mm) oder PFA Fallen ($\varnothing_i = 11,7$ mm; $\varnothing_a = 14,0$ mm).

Zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung der Fluorpolymer-Reaktionsgefäße wurden diese vor Wägungen ca. 20 Sekunden mit einem Deionisationsgebläse (Sartorius, YIB01-0DR) behandelt.

Es wurden folgende Waagen eingesetzt:

Sartorius R 160 P - *D1:	Genauigkeit:	bei	0 – 30 g	$\pm 0,01$ mg
		bei	30 – 60 g	$\pm 0,02$ mg
		bei	60 – 162 g	$\pm 0,05$ mg
Sartorius CP 423 S:	Genauigkeit:	bei	0 – 420 g	± 1 mg
Mettler PE 360:	Genauigkeit:	bei	0 – 60 g	± 1 mg
		bei	60 – 360 g	± 10 mg

In der Glovebox wurde die Mettler PE 360 Waage benutzt. Wenn nötig wurden die Einwaagen anschließend außerhalb auf der Sartorius R 160 P - *D1 Waage präzisiert. Außerdem wurden alle Einwaagen in Fluorpolymer-Reaktionsgefäßen auf der Sartorius R 160 P - *D1 Waage vorgenommen.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lösungen und Suspensionen wurden mit Argon durch Überdruck von Falle zu Falle überführt. Dazu wurden Ausgangs- und Zielfalle mit zweifach durchbohrten Teflonstopfen versehen und mit einem Teflonschlauch ($\varnothing_i = 0,7$ mm; $\varnothing_a = 1,5$ mm oder $\varnothing_i = 2,0$ mm; $\varnothing_a = 3,0$ mm) verbunden. An der zweiten Bohrung der Ausgangsfalle wurde über ein T-Stück Argonüberdruck ($\ll 500$ hPa) aufgebaut. Beim Absenken des Transferschlauches in die Lösung oder Suspension der Ausgangsfalle erfolgte der Transfer in die Zielfalle. Die Zielfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom über ein T-Stück an der zweiten Bohrung vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt (Abb. 13).

Wenn nicht anders beschrieben, erfolgte das Entfernen von Lösemitteln und das Trocknen von Substanzen an einer Glasvakuumlinie im Feinvakuum (10^{-1} bis $3 \cdot 10^{-2}$ hPa). Die Belüftung der Gefäße erfolgte mit trockenem Argon. Beim Einsatz großer FEP-Fallen ($\varnothing_i = 23,0$ mm; $\varnothing_a = 25,4$ mm) bei höheren Temperaturen (> 80 °C) im Feinvakuum wurden diese durch ein außen eng anliegendes Glasrohr vor Deformation geschützt.

Das Einleiten von leicht hydrolysierbaren Gasen wie BF_3 in FEP Reaktionsfallen mit doppelt durchbohrten Teflonstopfen erfolgte mittels Teflonschlauch. Um Spuren von HF aus BF_3 zu entfernen, wurde der Gasstrom vorher durch eine gerührte Suspension von NaF in kaltem (-30 bis -40 °C) CH_2Cl_2 , PFB oder PFP in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23,0$ mm; $\varnothing_a = 25,4$ mm) mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen geleitet.

Die Reaktionsfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom über ein T-Stück am Fallenausgang vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Kältebäder ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurden aus technischem Ethanol mit Trockeneis und/oder flüssigem Stickstoff hergestellt.

Große FEP-Fallen ($\varnothing_i = 23,0\text{ mm}$) konnten kalt bei 0°C (Eis) und $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Trockeneis) und kleinere PFA-/FEP-Fallen ($\varnothing_i = 11,7\text{ mm}$, $\varnothing_i = 9,0\text{ mm}$ oder $\varnothing_i = 3,5\text{ mm}$) außerdem noch bei $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ (festes Nitromethan) und $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (festes 1,2-Dichlorethan) in einer Kühl-FEP-Falle ($\varnothing_i = 23,0\text{ mm}$) zentrifugiert werden.

Schmelzpunktbestimmungen wurden bis zu einer Temperatur von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät B 510 K der Fa. Büchi Laboratoriumstechnik AG durchgeführt. Die Substanzen wurden dabei unter Argon in Glaskapillaren abgefüllt und nach dem Abschmelzen im Siliconölbäd des Gerätes mit einer Aufheizrate von $0,2$ bis $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute erwärmt.

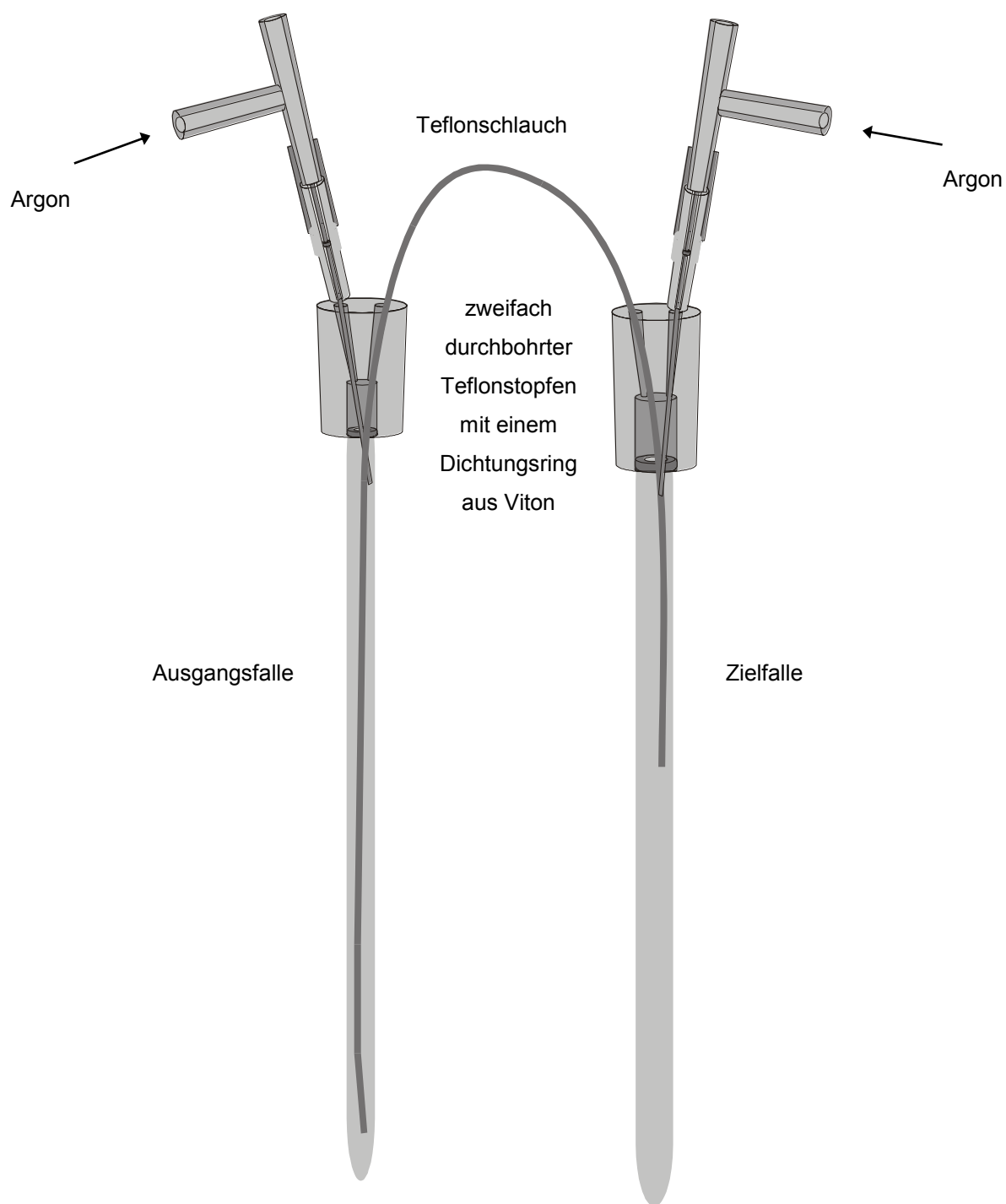


Abb. 13 Transfer-Anordnung für Lösungen und Suspensionen

4.2 Multi-NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Bruker Avance 300 Spektrometer, ausgestattet mit einem 7,0463 Tesla Kryomagnet, durchgeführt. Bei Tieftemperatur-Messungen wurde der Probenraum mit kaltem Stickstoffgas mittels Temperaturregler BVT 3000 gekühlt. NMR-Proben wurden entweder in FEP-Inlinern in einem dünnwandigen NMR-Röhrchen (Wilmad 537 PPT) mit einem CD_3CN - (24 bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$) oder CD_2Cl_2 -Film (24 bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$) zum Locken oder intern in einem NMR-Röhrchen (Wilmad 528 PPT) gemessen.

^1H -NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 300,13 MHz

Die Resonanzen wurden auf ein ^1H -Signal des verwendeten Lösemittels als Sekundärstandard bezogen: CH_2Cl_2 (5,3 ppm), CH_3CN (2,0 ppm), CD_2HCN (1,9 ppm), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (1,2 ppm), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3,9 ppm) und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (2,1 ppm). Die chemischen Verschiebungen δ (^1H) wurden auf TMS ($\delta = 0$ ppm) referenziert.

^{11}B -NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 96,29 MHz

Die chemischen Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer Lösung von $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ in CDCl_3 (15 Vol.-%) bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ ($\delta = 0$ ppm) bezogen.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 75,47 MHz

Die Resonanzen wurden auf ein ^{13}C -Signal der verwendeten Lösemittel als Sekundärstandard bezogen: CH_2Cl_2 (54,2 ppm), CD_2Cl_2 (54,0 ppm), CH_3CN (118,3 ppm), CD_3CN (118,3 ppm), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (121,7 ppm) und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (30,6 ppm). Die chemischen Verschiebungen δ (^{13}C) wurden auf TMS ($\delta = 0$ ppm) referenziert.

^{19}F -NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 282,40 MHz

Als sekundärer Standard wurde C_6F_6 ($\delta = -162,9$ ppm) intern zugegeben oder es wurde auf den SR-Wert einer Referenzprobe (5 μL C_6F_6 in 500 μL des gleichen

Lösemittels bei gleicher Messtemperatur) bezogen. Die chemischen Verschiebungen δ (^{19}F) wurden auf CCl_3F ($\delta = 0$ ppm) referenziert.

^{129}Xe -NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 83,02 MHz

Über den Sekundärstandard Xenondifluorid in CD_3CN bei 24 °C wurde durch Extrapolation der Konzentration gegen Null der SR-Wert durch lineare Regression bestimmt. Als Literaturwert für die Verschiebung von Xenondifluorid in CD_3CN wurde –1813,3 ppm gewählt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf reines XeOF_4 bei 24 °C ($\delta = 0$ ppm) referenziert.

2D-NMR Experiment zur Bestimmung von $J(\text{C-F})$ -Fernkopplungskonstanten

Für das Standardexperiment (7.10)^[150], welches Parameter zur Bestimmung von $J(\text{C-H})$ -Fernkopplungen erlaubt, wurde der zweite Kanal von ^1H auf ^{19}F abgestimmt. Die hohen Entkopplerleistungen während der Relaxation wurden abgeschaltet, um ein zu hohes Aufwärmen des Probenraumes zu verhindern. Im vorliegenden 2D-NMR-Experiment wird ein selektiver Puls zur J -aufgelösten 2D-NMR-Spektroskopie verwendet. Das Experiment liefert direkt die gewünschten Spinkopplungskonstanten der ausgewählten C-F-Paare ohne passive andere Spinkopplungen. Abweichend zur ursprünglich beschriebenen Methode wird für die Pulssequenz ein „shaped-RE-BURP“-Puls genutzt, welcher für jedes Fluoratom bestimmt werden muss. Dieses 2D-NMR-Experiment wurde an $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ zur Überprüfung durchgeführt und anschließend für $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CH_2Cl_2 verwendet, um die in den ^{13}C -NMR-Spektren beobachteten Kopplungskonstanten $^2J(\text{C}^2\text{-F}^3, \text{C}^6\text{-F}^5)$, $^3J(\text{C}^{2,6}\text{-F}^4)$, $^3J(\text{C}^2\text{-F}^6, \text{C}^6\text{-F}^2)$ und $^4J(\text{C}^2\text{-F}^5, \text{C}^6\text{-F}^3)$ zweifelsfrei zuordnen zu können (Kap. 4.8.4.3 und 4.8.4.4).

NMR-Resonanzen, welche zu tieferen Frequenzen relativ zum Standard ($\delta = 0$ ppm) verschoben erscheinen, sind mit einem negativen Vorzeichen versehen. Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt charakterisiert:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, hep = Heptett, dez = Dezett, tridez = Tridezett, m = Multipllett, br = breites, nicht aufgelöstes Signal, ü = überlagertes Signal, $\Delta\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite in Hz, J = Kopplungskonstante,

Betrag in Hz. Bei skalaren ^{19}F -Kopplungen zu einem ^{11}B -Kern erscheint die Multiplizität q mit einem Intensitätsmuster von 1:1:1:1.

Die Kopplungskonstanten wurden bei Spektren erster Ordnung oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Signalmaxima bestimmt. Bei komplexen symmetrischen Signalen wurde der Verschiebungswert des Signalzentrums angegeben, bei unsymmetrischen das intensitätsstärkste Maximum.

Unbekannte Nebenprodukte oder Gruppen wurden mit Großbuchstaben bezeichnet. Die Kopplungskonstanten dieser Verbindungen werden ohne Zuordnungen aufgeführt. Zuordnungsvorschläge, die plausibel, aber nicht zweifelsfrei sind, werden in Parenthese gesetzt.

Die Position der Kohlenstoffatome sowie die daran gebundenen Fluor-Substituenten werden in Pentafluorphenyl-Verbindungen auf die Position des Substituenten am *ipso*-Kohlenstoffatom, C^1 , bezogen. Die Kohlenstoffatome in den *ortho*-Positionen werden mit C^2 und C^6 , die *meta*-Positionen mit C^3 und C^5 und die *para*-Position mit C^4 bezeichnet. Die an C^n gebundenen Fluor-Substituenten werden dementsprechend mit F^n bezeichnet. Bei 1,4-Tetrafluorphenylen-Verbindungen wird die Kohlenstoff-Nummerierung als C^1 entweder auf die Position eines Xenonatoms oder als C^4 im Falle eines Boratoms bezogen. Die an $\text{C}^{2,3,4,5}$ gebundenen Fluor-Substituenten werden dementsprechend mit $\text{F}^{2,3,4,5}$ bezeichnet (Abb. 14).

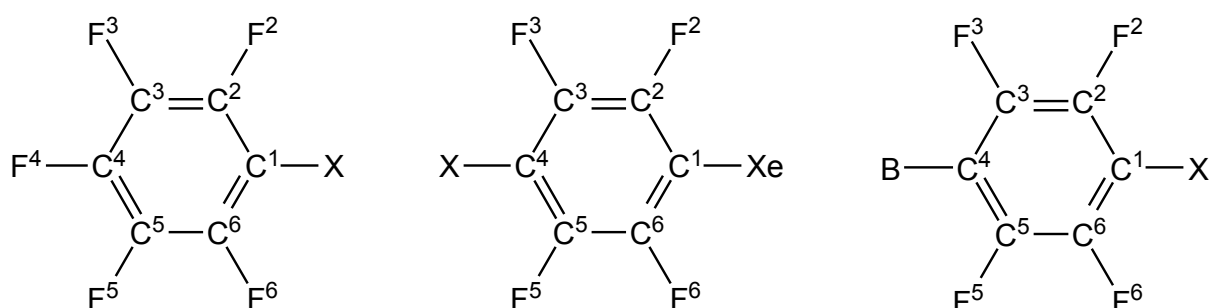


Abb. 14 Bezeichnung der Kohlenstoff- und Fluoratome in den Derivaten $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$, $1\text{-Xe-C}_6\text{F}_4\text{-4-X}$ und $1\text{-X-C}_6\text{F}_4\text{-4-B}$ mit verschiedenen Substituenten X.

Bei ^{13}C -NMR-Spektren wurden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten, wenn möglich, aus den gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren entnommen, ansonsten aus breitbandentkoppelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - bzw. $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren.

Die Mengenverhältnisse in Produktgemischen wurden aus den NMR-Spektren bestimmt, indem jeweils alle Signalintegrale einer Komponente addiert wurden und durch die Anzahl der NMR-aktiven Kerne dividiert wurde. Alternativ erfolgten die Mengenangaben in relativen molaren Mengen (Bezug aller Komponenten auf eine Komponente, die auf eins normiert wurde) oder in Stoffmengen (bei Verwendung eines internen Integrationsstandards, z. B. Benzotrifluorid). Bei Produktgemischen mit nicht identifizierten Komponenten, deren Anzahl NMR-aktiver Kerne unbekannt war, wurden lediglich Integralverhältnisse angegeben. Überlagerte Signale untergeordneter Intensität von Nebenprodukten (Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten nicht eindeutig bestimmbar) wurden nicht angegeben. Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, waren die Kation-Anion-Verhältnisse innerhalb der Fehlergrenzen korrekt.

4.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden mit dem FT-Spektrometer Bruker RFS 100/S (Anregung: Nd:YAG Laser, 1064 nm Linie, optische Ausgangsleistung ≤ 300 mW) mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 128 bis 1024 Scans durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der Software OPUS 4.0.^[151] Feststoffe wurden unter Argon in abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen oder in verschlossenen FEP-Inlinern in der 180° Rückstreugeometrie vermessen. Die Messtemperatur wird den Spektren vorangestellt. Es wurde der Stokes-Bereich von 50 bis 4000 cm^{-1} ausgewertet. Zur Durchführung der Fouriertransformation wurden der Blackman Harris-4-Term und ein Zero-Filling-Factor von 2 verwendet. Die Angabe der Peakmaxima erfolgt in Wellenzahlen $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ mit der Bandenintensität relativ zur intensivsten Bande.

4.4 IR-Spektroskopie

IR-Spektren von Feststoffen wurden auf KBr-Fenstern mit dem Nicolet Impact 400 FT-IR-Spektrometer mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 32 Scans aufgenommen. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der Software OMNIC 4.1b.^[152] Die Angabe der Absorptionsmaxima erfolgte im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} in Wellenzahlen $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$. Für die Charakterisierung der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit.

4.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Siemens SMART Dreikreisgoniometer mit APEX 2 CCD Flächenzähler bei tiefen Temperaturen ($173(2)\text{ K}$ bzw. $183(2)\text{ K}$) durchgeführt. Die Strategie der Datensammlung erfolgte mit dem Programm APEX 2/COSMO. Als Steuersoftware wurde AXS APEX 2 (Vers. 2.0-2.) genutzt.^[153] Die Einkristalle wurden bis zur Messung kalt (-78 °C) unter Argonschutzgasatmosphäre aufbewahrt. Zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde das Programm AXS SHELXTL (Version 6.12.) eingesetzt.^[154]

4.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Analyse wurde mit einem NETZSCH 204 Phoenix[®] Messsystem durchgeführt. Das System umfasst neben der Messzelle die CC 200 Steuerung, das Mikroprozessorsystem TASC 414/3A und einen Arbeitsplatzrechner. Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgte gemäß Herstellerangaben. Die Abweichung von der Grundlinie beträgt $\pm 0,2\text{ mW}$ im Bereich von -150 °C bis 700 °C . Typische Einwaagen lagen zwischen 1 und 10 mg Feststoff. Die Temperaturdifferenz der Probe im

Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel und der Referenzprobe (leerer Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel) wurde mit gekoppelten Wärmekapazitätssensoren gemessen. Der Probenraum wurde durch zwei vergoldete Silberdeckel abgeschlossen. Als Schutz- und Spülgas wurde trockener Stickstoff verwendet. Die gesamte DSC-Messzelle wurde mit einem dritten Deckel geschlossen. Die Messung erfolgte mit einem linearen Aufheizprogramm (10 K/min). Die Rohdaten wurden mit der NETZSCH Proteus Software (Version 4.2) bearbeitet und ausgewertet.^[155]

4.7 *Ab initio und DFT Berechnungen*

Quantenchemische Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03 durchgeführt.^[156] Die Gasphasenstrukturen wurden mit der ab initio Methode HF und der DFT Methode SVWN jeweils mit dem Basissatz SDD, welcher Stuttgart/Dresden ECP's (effective core potentials) für schwerere Kerne wie Xenon nutzt, berechnet. Die Raman- und IR-Frequenzen wurden mit SVWN/SDD, die Analysen zu den natürlichen Bindungsoptionalen (NBO's) mit dem NBO Programm durchgeführt.^[157] Zur Visualisierung der Molekülschwingungen und NBO-Ladungen wurde das Programm GaussView genutzt.^[158]

Die DFT Methode eignete sich etwas schlechter als die Hartree-Fock Methode für die Berechnung der Molekülstruktur von Xenonverbindungen, lieferte aber mit dem Basissatz SDD deutlich bessere Werte für Raman- und IR-Frequenzen. Dies wurde am Beispiel XeF₂ überprüft. Xenondifluorid besitzt Xe–F-Abstände von 1,9773(15) Å in der Gasphase und 2,00(1) Å im Feststoff.^[40, 41] Diese beiden Werte unterscheiden sich deshalb nur unwesentlich, da die XeF₂ Moleküle im Kristall als annähernd isoliert vorliegend betrachtet werden können. Die entsprechend der Symmetrie (Punktgruppe D_{∞h}) zu erwartenden Raman- (symm. $\nu(\text{Xe-F}) = 497 \text{ cm}^{-1}$) und IR-Frequenzen (asymm. $\nu(\text{Xe-F}) = 555 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{FXeF}) = 213 \text{ cm}^{-1}$) sind experimentell bekannt.^[2] Die Berechnung von XeF₂ mit RHF/SDD führt zu einem Xe–F-Abstand von 1,97 Å, welcher dem experimentellen Wert in der Gasphase entspricht. Die berechneten Raman- (symm. $\nu(\text{Xe-F}) = 576 \text{ cm}^{-1}$) und IR-Frequenzen (asymm. $\nu(\text{Xe-F}) = 574 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{FXeF}) = 235 \text{ cm}^{-1}$) jedoch weichen mäßig stark bis stark von den experimentellen Werten ab. Mit der DFT

Methode SVWN und dem Basissatz SDD resultiert ein längerer Xe–F-Abstand von 2,02 Å. Die berechneten Raman- (symm. $\nu(\text{Xe–F}) = 502 \text{ cm}^{-1}$) und IR-Frequenzen (asymm. $\nu(\text{Xe–F}) = 559 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{FXeF}) = 213 \text{ cm}^{-1}$) sind mit den experimentellen Werten gut vergleichbar. Ähnlich gute Ergebnisse wurden ebenfalls für XeF_4 erhalten. Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden in dieser Arbeit nur berechnete Daten mit der DFT Methode SVWN und dem Basissatz SDD diskutiert.

4.8 Chemikalien: Herkunft, Reinheit und Vorbehandlung

4.8.1 Chemikalien aus dem Laborbestand

XeF_2	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$	$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$
$\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$	$\text{Cs}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$	$\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
$1,4\text{-(HO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$		

4.8.2 Chemikalien aus kommerziellen Quellen

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	Fluka, $\geq 99\%$ oder $\geq 99,8\%$
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	Merck, $\geq 99\%$
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	Fluka, $\geq 99\%$
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Aldrich, $\geq 99\%$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Merck, $\geq 99\%$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	Acros Organics, $\geq 98\%$
$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$	Fluka, $\geq 99\%$
$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]\text{OH}_{(\text{aq})}$	Sachem, 40% in H_2O
$1,4\text{-C}_6\text{F}_4\text{Br}_2$	Bristol Organics
Ar	Air Liquide, Ar 4.8 oder Ar 5.0
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	Merck, $\geq 99\%$, über Natrium destilliert
BF_3	Messer Griesheim, BF_3 1.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	Fluka, $\geq 99\%$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	KMF, $\geq 99,8\%$

CH₃CH₂CN	Riedel-de Häen, ≥ 99%
C₆F₅Br	Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, ≥ 99%
C₆F₅I	Bristol Organics
C₆F₆	Bristol Organics
C₆F₅C(O)OH	Bayer, ≥ 99%
1,3,5-C₆H₃F₃	Bristol Organics
C₆H₅CF₃	Merck, ≥ 99%
C₆H₅CH₃	Riedel-de Häen, ≥ 99%
C₆H₅F	Merck, ≥ 99%
CaH₂	Merck, ≥ 95%
CD₂Cl₂	Deutero, 99,5 Atom-% D
CD₃CN	Deutero, 99,5 Atom-% D
CF₃CH₂CF₂CH₃	Solvay
CF₃CH₂CHF₂	Honeywell
CF₃CH₂OH	Solvay
CH₂Cl₂	KMF, ≥ 99,9%
CH₃CN	Aldrich, ≥ 99,5%
CH₃OH	VWR, ≥ 99,9%
CsOH·H₂O	Fluka, 95%
Cs₂CO₃	Aldrich, ≥ 99,9%
H₂SO₄	Fluka, 95-97%
HCl_(aq)	KMF, ≥ 32% in H ₂ O, p.a.
aHF	Solvay, elektrolytisch getrocknet
HF_(aq)	Riedel-de Häen, 48%, p.a. oder Fluka, 71-75%, techn.
K[HF₂]	Riedel-de Häen, ≥ 99%
KF	Riedel-de Häen, ≥ 99%
KCl	Riedel-de Häen, ≥ 99%
KBr	Riedel-de Häen, ≥ 99%
KI	Merck, ≥ 99,5%
KMnO₄	Merck, ≥ 99%
Mg	Riedel-de Häen, Späne, nach Grignard, ≥ 99,5%
MgSO₄	Riedel-de Häen, ≥ 99%, getrocknet
Molekularsieb	Merck, 3 Å, in Perlform, Ø ≈ 2 mm
NaF	Riedel-de Häen, ≥ 99%

NaHCO₃	Riedel-de Häen, ≥ 99,7%
<i>n</i>-C₄H₉Li	Aldrich, 2,5 M in Hexanen
<i>n</i>-C₅H₁₂	Riedel-de Häen, ≥ 99%
<i>n</i>-C₆H₁₄	Riedel-de Häen, ≥ 95%
P₄O₁₀	Aldrich, 97%
Sicapent[®] (P₄O₁₀)	Merck, auf inertem Trägermaterial mit Indikator

Molekularsieb (3 Å)

Molekularsieb (3 Å) wurde dreimal mit siedendem Wasser gewaschen, dekantiert und einen Tag bei 80 °C vorgetrocknet. Anschließend wurde das Molekularsieb im dynamischen Feinvakuum langsam (50 °C/h) auf 350 °C erhitzt und weitere 4 h bei 350 °C getrocknet. Die Aufbewahrung erfolgte unter Argonschutzgasatmosphäre in einer Glasfalle.

4.8.3 Verwendete Lösemittel

Folgende Behandlung der Lösemittel vor Gebrauch gilt auch für die entsprechenden deuterierten Verbindungen.

Acetonitril (CH₃CN)

Acetonitril wurde eine Stunde mit Kaliumpermanganat (5 g/L CH₃CN) unter Rückfluss gekocht, abdestilliert, dreimal über P₄O₁₀ destilliert und schließlich über Molekularsieb (3 Å) unter Argon aufbewahrt.

Propionitril (CH₃CH₂CN)

Propionitril wurde dreimal über CaH₂ destilliert und schließlich über Molekularsieb (3 Å) unter Argon aufbewahrt.

Dichlormethan (CH₂Cl₂)

Dichlormethan wurde jeweils dreimal mit konz. Schwefelsäure (5 mL/L CH₂Cl₂), 5%iger NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Vortrocknung mit MgSO₄ wurde es zweimal über P₄O₁₀ destilliert und über Molekularsieb (3 Å) unter Argon aufbewahrt.

Diethylether ((C₂H₅)₂O), *n*-Pentan (*n*-C₅H₁₂), *n*-Hexan (*n*-C₆H₁₄) und Toluol (C₆H₅CH₃)

Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan und Toluol wurden über Natrium unter Argon gelagert.

Methanol (CH₃OH), Ethanol (C₂H₅OH), 2,2,2-Trifluorethanol (CF₃CH₂OH) und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol ((CF₃)₂CHOH)

Methanol, Ethanol, TFE und HFIP wurden destilliert, mit Molekularsieb (3 Å) getrocknet (¼ bis ⅓ der Füllhöhe) und unter Argon aufbewahrt.

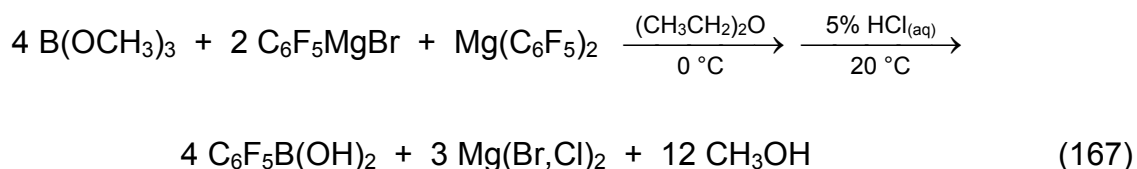
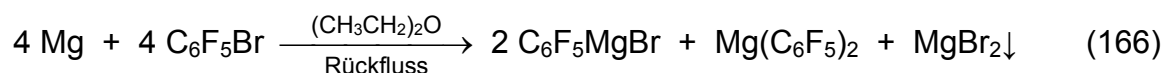
1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (CF₃CH₂CHF₂) und 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF₃CH₂CF₂CH₃)

PFP und PFB wurden über Molekularsieb (3 Å) unter Argon gelagert.

4.8.4 Synthesen von Ausgangsverbindungen

4.8.4.1 Synthese von Pentafluorphenylboronsäure

Die Synthese von Pentafluorphenylboronsäure wurde analog zur Literatur durchgeführt.^[159]



In einem 3-Hals-Rundkolben (250 mL) wurden Magnesiumspäne (4,11 g; 169 mmol) mit (CH₃CH₂)₂O (75 mL) überschichtet. Unter starkem Rühren wurde innerhalb von 30 min Brompentafluorbenzen (29,69 g; 120,2 mmol; 15,0 mL) in (CH₃CH₂)₂O (45 mL) zugetropft. Bei der Zugabe erwärmte sich der Ansatz (Rückfluss) und es

bildete sich eine braunschwarze Suspension. Es wurde eine weitere Stunde lang bei 35 °C gerührt. Der Umsatz wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ überprüft.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ / $\text{Mg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ $-113,5$ (mü, 2F, *o*- C_6F_5); $-158,6$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5); $-162,4$ (mü, 2F, *m*- C_6F_5);

$\text{Mg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ $-113,6$ (mü, 4F, *o*- C_6F_5); $-159,0$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, 2F, *p*- C_6F_5); $-162,5$ (mü, 4F, *m*- C_6F_5)

(Lit. ^{19}F -NMR von $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$: $-114,5$; $-159,6$; $-163,1$)^[160]

Molares Verhältnis:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ (67%); $\text{Mg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (33%)

Anschließend wurde der Grignard-Ansatz mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (130 mL) verdünnt, gekühlt (0 °C) und die Mutterlauge innerhalb von 10 min zu einer kalten (0 °C) Lösung von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (31,22 g; 300,4 mmol; 34,1 mL) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (60 mL) gegeben. Die sofort entstandene beige-farbene Suspension wurde 2 h bei 0 °C gerührt und bei 20 °C mit 5% $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (300 mL) hydrolysiert. Die organische Phase wurde separiert und die wässrige Phase dreimal mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (jeweils 75 mL) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO_4 (25 g) getrocknet, vakuumfiltriert und Ether bei 20 mbar entfernt. Das beige-farbene Rohprodukt wurde aus siedendem (111 °C) Toluol (90 mL) umkristallisiert. Pentafluorphenylboronsäure $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$ wurde als heller beige-farbener Feststoff isoliert und im Feinvakuum (3 h; 20 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet.

Ausbeute: 16,12 g; 76,08 mmol; 63%.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$

DSC (2,3 mg): T_{Onset} bei 93 °C (endotherm, Kondensation, T_{Maximum} bei 111 °C;
 T_{Onset} bei 273 °C (endotherm, Schmelzpunkt von $(\text{C}_6\text{F}_5\text{BO})_3$),
 T_{Maximum} bei 281 °C.

(Lit. Kondensation: 80-90 °C; $(\text{C}_6\text{F}_5\text{BO})_3$ Schmp.: 284 °C)^[159]

Raman-Spektrum (250 mW; 256 Scans; 20 °C) , $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

279 (8); 315 (12), 346 (10), 368 (25), 396 (100), 445 (53), 493 (57), 580 (87), 620 (11), 1032 (5), 1335 (7), 1398 (11), 1651 (27).^[161]

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

–132,1 (m, ¹J(F²-C², F⁶-C⁶) = 242 Hz, 2F, o-C₆F₅);

–153,2 (tt, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 19 Hz, ⁴J(F⁴-F^{2,6}) = 3 Hz, ¹J(F⁴-C⁴) = 251 Hz, 1F, p-C₆F₅);

–162,7 (m, ¹J(F³-C³, F⁵-C⁵) = 248 Hz, 2F, m-C₆F₅)

(Lit. ¹⁹F-NMR in (CD₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm): –132,6; –154,7; –163,5)^[159]

¹H-NMR (300,13 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

6,6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 11 Hz, B(OH)₂)

(Lit. ¹H-NMR in (CD₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm): 8,2)^[159]

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

26,3 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 113 Hz)

(Lit. ¹¹B-NMR in (CD₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm): 26,9)^[159]

¹³C-NMR (75,47 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

148,8 (dm, ¹J(C²-F², C⁶-F⁶) = 242 Hz, C^{2,6});

142,9 (dt, ¹J(C⁴-F⁴) = 251 Hz, ²J(C⁴-F^{3,5}) = 14 Hz, ³J(C⁴-F^{2,6}) = 6 Hz, C⁴);

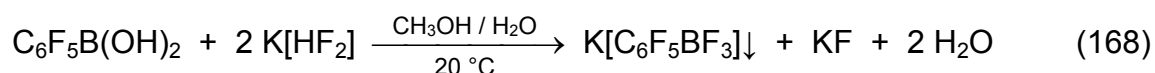
138,2 (dm, ¹J(C³-F³, C⁵-F⁵) = 251 Hz, C^{3,5});

109,0 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = > 150 Hz, C¹)

(Lit. ¹³C{¹H}-NMR in (CD₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm): 148,5; 142,5; 138,1; 110,5)^[159]

4.8.4.2 Synthese von Kaliumpentafluorphenyltrifluoroborat

Die Synthese von Kaliumpentafluorphenyltrifluoroborat erfolgte analog zur Literatur.^[144]



Pentafluorphenylboronsäure $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$ (2,80 g, 13,2 mmol) wurde in weniger als 1 min in CH_3OH (15 mL) gelöst, um die Protodeborierung zu minimieren, und in einem PP-Becher (100 mL) umgehend mit einer Lösung von $\text{K}[\text{HF}_2]$ (3,78 g, 48,4 mmol) in H_2O (20 mL) umgesetzt. Die nach 5 min entstandene Suspension wurde 18 h lang gerührt, anschließend kalt (0 °C) vakuumfiltriert, der Feststoff zweimal mit H_2O (jeweils 5 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Produktanteil im hell beige-farbenen Rohprodukt wurde in warmem (50 °C) CH_3CN (40 mL) gelöst, vakuumfiltriert und in der Kälte (−45 °C) auskristallisiert. Die Mutterlauge wurde getrennt und der weiße Feststoff $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ im Vakuum (4 h; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet.

Ausbeute: 3,16 g; 11,5 mmol; 87%.

$\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$

DSC (2,2 mg): T_{Onset} bei 327 °C (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei 333 °C.

(Lit. Schmp.: 324 °C)^[162]

Raman-Spektrum (250 mW; 256 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}):

74 (74), 94 (57), 211 (2); 255 (24), 267 (14), 285 (8), 358 (22), 395 (80), 449 (43), 473 (2), 493 (100), 585 (98), 635 (28), 819(6), 1004 (1), 1113 (2), 1133 (2), 1153 (3), 1310 (1), 1374 (2), 1393 (3), 1465 (2), 1657 (12).

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−134,0 (qt, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 43$ Hz, $^4J(\text{F}-\text{F}^{2,6}) = 10$ Hz, 3F, BF_3);

−134,5 (m, 2F, *o*- C_6F_5);

−161,1 (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, $^1J(\text{F}^4-\text{C}^4) = 245$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5);

−165,6 (m, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3, \text{F}^5-\text{C}^5) = 247$ Hz, 2F, *m*- C_6F_5)

(Lit. ^{19}F -NMR in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 35 °C, $\delta(\text{ppm})$: −133,6; −134,0; −161,4; −165,7)^[144]

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

1,8 (q, $^1J(\text{B}-\text{F}) = 43$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 35 °C, $\delta(\text{ppm})$: 1,8)^[144]

^{13}C -NMR (75,47 MHz) in $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

148,9 (dm, $^1J(\text{C}^2\text{-F}^2, \text{C}^6\text{-F}^6) = 238 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$);

139,9 (dt, $^1J(\text{C}^4\text{-F}^4) = 245 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4\text{-F}^{3,5}) = 14 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4\text{-F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, C^4);

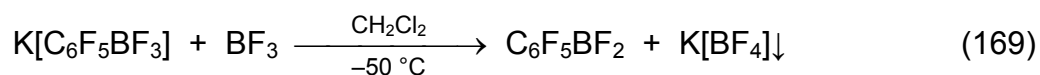
137,4 (dm, $^1J(\text{C}^3\text{-F}^3, \text{C}^5\text{-F}^5) = 247 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$);

119,2 (br, $\Delta\nu_{1/2} = > 200 \text{ Hz}$, C^1)

(Lit. ^{13}C -NMR in CD_3OD bei 35°C , $\delta(\text{ppm})$: 149,7; 140,7; 138,1; 118,4)^[144]

4.8.4.3 Synthese von Pentafluorphenyldifluorboran

Die Synthese von Pentafluorphenyldifluorboran erfolgte nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren.^[144]



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23 \text{ mm}$) wurde $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (6,014 g; 21,20 mmol) in CH_2Cl_2 (18 mL) suspendiert, gekühlt (-50°C) und unter starkem Rühren mit BF_3 (HF frei; 81,2 mmol) aus einer VA-Apparatur (Abb. 15 und Abb. 16) innerhalb von 2 Stunden umgesetzt.

Die Stoffmenge (n) an eingesetztem BF_3 wurde näherungsweise mit der idealen Gasgleichung bei 20°C bei vorgegebenem Volumen (V) des BF_3 -Reservoirs anhand der Druckdifferenz (Δp), die bei der Gaseinleitung resultierte, bestimmt.

$$n = \frac{V \cdot \Delta p}{R \cdot T}$$

n = Stoffmenge [mmol]
 V = Gasvolumen in der Metallapparatur [100,53 mL]
 Δp = Druckabnahme bei der BF_3 -Einleitung [bar]
 R = Allgemeine Gaskonstante [0,083145 bar · mL · mmol⁻¹ · K⁻¹]
 T = Gastemperatur im Vorratsbehälter [K]

Nach der BF_3 -Einleitung wurde die Reaktionsfalle mit einem Teflonstopfen verschlossen, auf 20°C aufgewärmt und noch 1 h lang gerührt. Beim Erwärmen baute sich ein Überdruck auf, so dass mehrmals durch Öffnen des Stopfens Druckentlastung erfolgen musste. Bei -78°C wurde unter starkem Rühren noch gelöstes BF_3 zunächst fünfmal im statischen Vakuum (jeweils 2 min) und anschließend im dynamischen Feinvakuum (15 min) entfernt bis kein Entgasen mehr

zu beobachten war. Die Suspension mit beige-farbenem Feststoff wurde bei 20 °C zentrifugiert und die Mutterlauge in eine FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) überführt. Der Feststoff $K[BF_4]$ wurde zweimal mit CH_2Cl_2 (jeweils 3 mL) gewaschen und die Waschlösungen mit der Mutterlauge vereinigt. Benzotrifluorid $C_6H_5CF_3$ (Integrationsstandard; 11,70 mg; 0,08008 mmol) wurde zugegeben und der Gehalt an $C_6F_5BF_2$ durch Integralvergleich aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum berechnet.

Gesamtgehalt: 4,063 g; 18,82 mmol; 89%.

$C_6F_5BF_2$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_2Cl_2 bei 24 °C, δ (ppm):

- −74,6 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 47$ Hz, 2F, BF_2);
- −129,2 (m, $^1J(F^2-C^2, F^6-C^6) = 257$ Hz, 2F, *o*- C_6F_5);
- −144,0 (tt, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4-F^{2,6}) = 7$ Hz, $^1J(F^4-C^4) = 262$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5);
- −161,5 (m, $^1J(F^3-C^3, F^5-C^5) = 253$ Hz, 2F, *m*- C_6F_5)

(Lit. ^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C, δ (ppm): −74,4; −129,0; −143,8; −161,3)^[144]

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_2Cl_2 bei 24 °C, δ (ppm):

- 21,7 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 97$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C, δ (ppm): 22,8)^[144]

^{13}C -NMR (75,47 MHz) in CH_2Cl_2 bei 24 °C, δ (ppm):

- 152,4 (ddddd, $^1J(C^2-F^2, C^6-F^6) = 257$ Hz, $^2J(C^2-F^3, C^6-F^5) = 11$ Hz, $^3J(C^{2,6}-F^4) = 4$ Hz, $^3J(C^2-F^6, C^6-F^2) = 4$ Hz, $^4J(C^2-F^5, C^6-F^3) = 11$ Hz, $C^{2,6}$);
- 146,6 (dt, $^1J(C^4-F^4) = 262$ Hz, $^2J(C^4-F^{3,5}) = 13$ Hz, $^3J(C^4-F^{2,6}) = 6$ Hz, C^4);
- 138,6 (dm, $^1J(C^3-F^3, C^5-F^5) = 253$ Hz, $C^{3,5}$);
- 98,9 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 218$ Hz, C^1)

(Lit. $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C, δ (ppm): 151,8; 146,2; 138,2; 98,7)^[144]

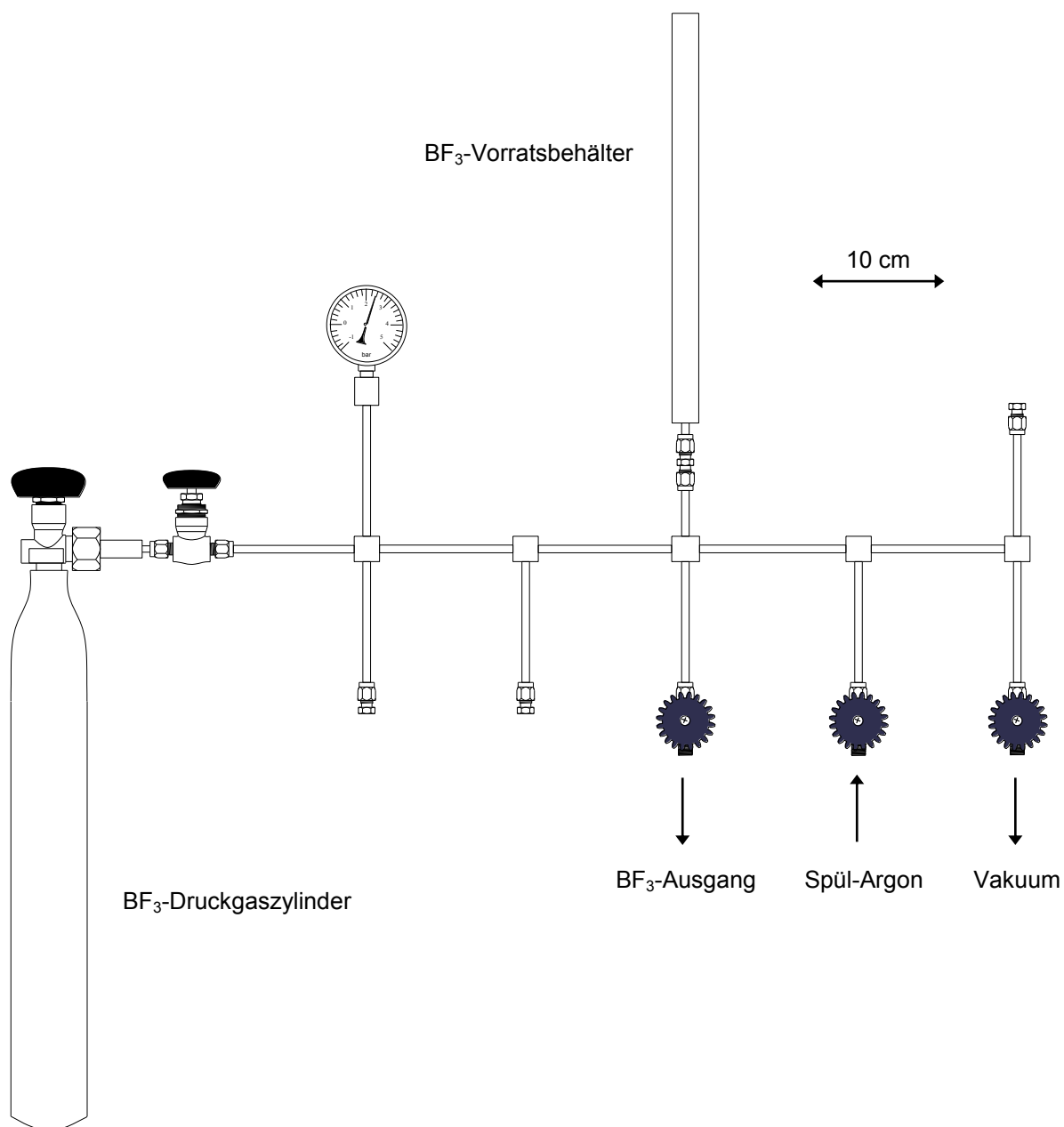


Abb. 15 Metallapparatur aus VA-Stahl zur Handhabung von BF_3



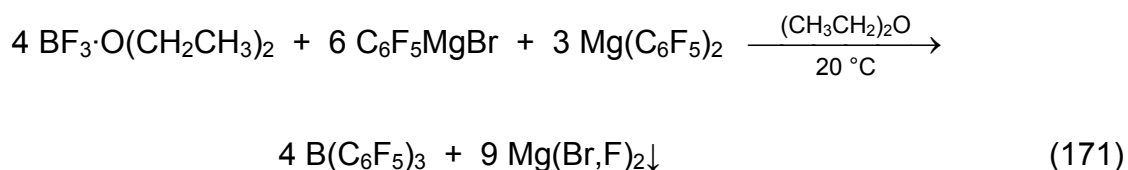
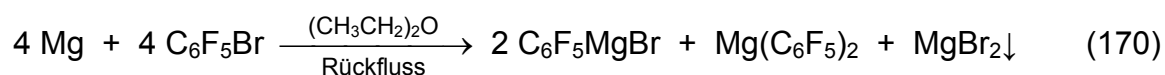
Abb. 16 Versuchsaufbau an der BF_3 -Linie

A: NaF in CH_2Cl_2 , um HF in BF_3 als $\text{Na}[\text{HF}_2]$ zu entfernen

B: $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ in CH_2Cl_2 reagiert mit BF_3 zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ und $\text{K}[\text{BF}_4]$

4.8.4.4 Synthese von Tris(pentafluorphenyl)boran

Die Literaturmethode zur Synthese von Tris(pentafluorphenyl)boran wurde modifiziert.^[163]



In einem 3-Hals-Rundkolben (100 mL) wurden Magnesiumspäne (1,42 g; 58,4 mmol) mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (30 mL) überschichtet. Unter starkem Rühren wurde innerhalb von 10 min Brompentafluorbenzen (10,97 g; 44,4 mmol; 5,5 mL) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (20 mL) zugetropft. Bei der Zugabe erwärmte sich der Ansatz (Rückfluss) und eine braunschwarze Suspension bildete sich. Es wurde 1,5 h bei 35 °C gerührt und die Mutterlauge anschließend in einen Tropftrichter (100 mL) transferiert. In einem Rundkolben (250 mL) wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (2,03 g; 14,3 mmol) mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (10 mL) verdünnt vorgelegt und die Grignard-Lösung bei 20 °C innerhalb von 2 h unter intensivem Rühren zugetropft. Der Tropftrichter wurde mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (10 mL) nachgespült. Nach 24 h wurde die Suspension im Feinvakuum (105 min; 0 °C) langsam unter starker Schaumbildung eingeengt. Das entstandene Öl wurde unter Rückfluss mit *n*-Hexan (100 mL) extrahiert (45 min). Die gelbe Mutterlauge (60 °C) wurde in eine Kühlfalle (NS 45) transferiert und gekühlt (−78 °C; 30 min). Nachdem ein heller Feststoff auskristallisiert war, wurde die hellgelbe Mutterlauge (−78 °C) wieder in den Rundkolben überführt und erneut bei 68-69 °C extrahiert (30 min). Dieser Schritt wurde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mutterlauge (60 °C) wurde in einem Rundkolben (100 mL) getrennt gesammelt und gekühlt (−78 °C; < 0,5 g Niederschlag). Die Suspension in der Kühlfalle (NS 45) wurde langsam eingeengt und der weiße bis gelbliche Feststoff im Vakuum (2,5 h; 20 °C; $3 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. In einer Sublimationsapparatur (Abb. 17) wurde der Feststoff erst bei 60-65 °C evakuiert (1 h; $3 \cdot 10^{-2}$ hPa). Dabei kondensierten farblose Tropfen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOCH}_2\text{CH}_3$ am Kühlfinger aus. Der Sublimationsfinger und der obere Teil der Sublimationsfalle wurden mit einem Heißluftföhn erhitzt (30 min) bis

(C₆F₅)₂BOCH₂CH₃ in der Schutzfalle war. Dann wurde im dynamischen Vakuum (5 h; 85-87 °C; 4·10⁻² hPa) sublimiert. Der Rückstand auf dem Boden der Falle war hellbraun. Das schneeweiße Produkt B(C₆F₅)₃ am Kühlfinger wurde in der Glovebox in eine FEP-Falle (Ø_i = 8 mm) überführt und dort gelagert. Aus dem hellbraunen Rückstand (> 1 g; im Wesentlichen [B(C₆F₅)₄]⁻-Salze) konnte auch bei 130 °C im dynamischen Vakuum (4·10⁻² hPa) kein weiteres Produkt sublimiert werden.

Ausbeute: 4,61 g; 9,00 mmol; 63%.

B(C₆F₅)₃

DSC (5,7 mg): T_{Onset} bei 134 °C (endotherm, Schmelzvorgang), T_{Maximum} bei 135 °C; T_{Onset} bei 218 °C (endotherm, Siedevorgang), T_{Maximum} bei 257 °C.

(Lit. Schmp.: 132-134 °C)^[163]

Raman-Spektrum (250 mW; 256 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

112 (23), 158 (33), 184 (5), 237 (6), 282 (3), 315 (3), 344 (3), 354 (3), 385 (57), 396 (49), 444 (62), 472 (24), 498 (64), 577 (12), 585 (45), 623 (3), 660 (12), 732 (3), 782 (5), 856 (49), 980 (2), 1017 (3), 1144 (3), 1161 (2), 1252 (3), 1274 (7), 1302 (9), 1314 (11), 1384 (70), 1394 (45), 1528 (2), 1584 (3), 1648 (100), 2550 (3).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₂Cl₂ bei 24 °C, δ(ppm):

-128,6 (m, ¹J(F²-C², F⁶-C⁶) = 251 Hz, 6F, *o*-C₆F₅);

-144,3 (tt, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴-F^{2,6}) = 6 Hz, ¹J(F⁴-C⁴) = 261 Hz, 3F, *p*-C₆F₅);

-161,5 (m, ¹J(F³-C³, F⁵-C⁵) = 253 Hz, 6F, *m*-C₆F₅)

(Lit. ¹⁹F-NMR in *n*-C₈H₁₈, δ(ppm): -128,7; -144,3; -160,6)^[164]

(Lit. ¹⁹F-NMR in C₆D₆, δ(ppm): -130,1; -143,0; -161,4)^[165]

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₂Cl₂ bei 24 °C, δ(ppm):

58,9 (br, Δν_{1/2} = 570 Hz)

(Lit. ¹¹B-NMR in C₆D₆, δ(ppm): 59,4)^[165]

^{13}C -NMR (75,47 MHz) in CH_2Cl_2 bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

148,7 (ddddd, $^1J(\text{C}^2\text{-F}^2, \text{C}^6\text{-F}^6) = 251 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^2\text{-F}^3, \text{C}^6\text{-F}^5) = 11 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^{2,6}\text{-F}^4) = 4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^2\text{-F}^6, \text{C}^6\text{-F}^2) = 4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^2\text{-F}^5, \text{C}^6\text{-F}^3) = 11 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$);

145,8 (dt, $^1J(\text{C}^4\text{-F}^4) = 261 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4\text{-F}^{3,5}) = 13 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4\text{-F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, C^4);

137,9 (dm, $^1J(\text{C}^3\text{-F}^3, \text{C}^5\text{-F}^5) = 253 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$);

113,5 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 54 \text{ Hz}$, C^1)

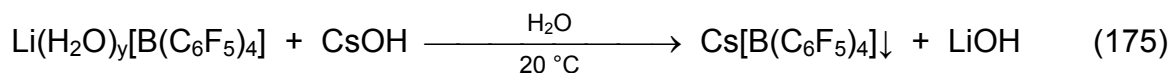
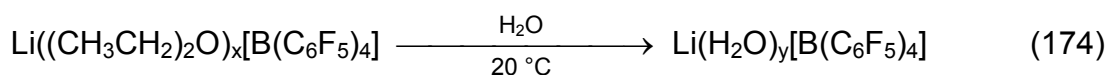
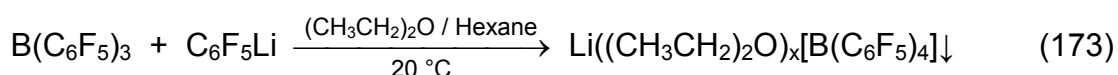
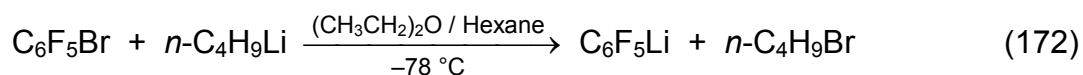
(Lit. ^{13}C -NMR in C_6D_6 , $\delta(\text{ppm})$: 148,3; 145,2; 137,6; *ipso*-C n.b.)^[165]



Abb. 17 Sublimationsapparatur zur Gewinnung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

4.8.4.5 Synthese von Cäsiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat

Pentafluorphenyllithium und Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat wurden analog zu Literaturmethoden dargestellt.^[166, 167] Cäsiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat wurde in Anlehnung an die Vorschrift in der Dissertation von Schroer synthetisiert.^[123]



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) wurde zu Brompentafluorbenzen (654 mg; 2,65 mmol; 1,0 mL) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (7 mL) unter starkem Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexanen (2,5 M; 754 mg; 2,72 mmol; 1,1 mL) innerhalb von 10 min zugetropft und 2,5 h lang bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Beim Zutropfen wurde die klare farblose Lösung nach wenigen Minuten hellblau.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ / Hexane bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	$-106,5$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-161,3$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5); $-162,8$ (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4\text{-F}^{2,6}) = 3\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	$-133,4$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-155,3$ (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-161,0$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)

Molares Verhältnis:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ (98%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (2%)

In einen Rundkolben (100 mL) wurde $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,21 g; 2,36 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) suspendiert, gekühlt ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) und unter gutem Rühren die $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ -Lösung zur $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Suspension gegeben. Nach 105 min wurde langsam aufgewärmt und

1 d bei 20 °C gerührt. Der voluminöse weiße Niederschlag wurde in eine FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) transferiert und die Mutterlauge nach Zentrifugieren separiert. Der weiße Feststoff $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde dreimal mit *n*-Hexan (jeweils 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 h; 20 °C; $3 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. Anschließend wurde in H_2O (10 mL) aufgenommen und das dabei entstandene hellgelbe Gel im Vakuum (80 min; 20 °C; $3 \cdot 10^{-2}$ hPa) eingeengt. Dieser Schritt wurde noch einmal wiederholt. Eine kleine Probe wurde danach in H_2O NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde kein Ether mehr detektiert.

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_y[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in H_2O bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−135,1 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 37$ Hz, 8F, *o*- C_6F_5);

−163,8 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 20$ Hz, 4F, *p*- C_6F_5);

−168,0 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Hz, 8F, *m*- C_6F_5)

(Lit. ^{19}F -NMR in D_2O , $\delta(\text{ppm})$: −135,0; −163,9; −168,2)^[97]

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in H_2O bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−17,2 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 23$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in D_2O , $\delta(\text{ppm})$: −17,0)^[97]

Das trübe Gel aus $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_y][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde mit H_2O auf 20 mL verdünnt und mit CsOH (1,46 g $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 8,69 mmol) in H_2O (10 mL) versetzt. Es entstand sofort ein weißer gallertartiger Niederschlag, welcher 6 h lang bei 20 °C gut durchmischt wurde. Im Anschluss wurde die Mutterlauge abgetrennt (pH-Wert = 14) und der Rückstand solange mit H_2O gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral war. Der weiße Feststoff $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde im Feinvakuum (8 h; 20 °C, $3 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet und in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) in einer Glovebox gelagert.

Ausbeute: 1,39 g; 1,71 mmol; 73%.

$\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

DSC (2,3 mg): T_{Onset} bei 382 °C (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei 382 °C.

Raman-Spektrum (250 mW; 512 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

130 (6), 158 (35), 182 (4), 242 (18), 278 (2), 286 (4), 322 (3), 343 (6), 358 (12), 375 (7), 393 (64), 422 (67), 449 (84), 477 (66), 496 (73), 583 (100), 662 (4), 685 (4), 758 (6), 775 (10), 821 (34), 847 (2), 947 (2), 976 (2), 1088 (3), 1104 (2), 1113 (3), 1126 (3), 1264 (2), 1274 (2), 1310 (2), 1327 (2), 1375 (14), 1384 (11), 1456 (2), 1517 (1), 1645 (29), 2532 (3).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

−132,3 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 36$ Hz, $^1J(F^2-C^2, F^6-C^6) = 241$ Hz, 8F, *o*-C₆F₅);

−162,8 (t, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 20$ Hz, $^1J(F^4-C^4) = 243$ Hz, 4F, *p*-C₆F₅);

−167,1 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 42$ Hz, $^1J(F^3-C^3, F^5-C^5) = 245$ Hz, 8F, *m*-C₆F₅)

(Lit. ¹⁹F-NMR in CH₃CN bei −40 °C, δ (ppm): −132,1; −162,4; −166,7)^[123]

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

−17,1 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz)

(Lit. ¹¹B-NMR in CH₃CN bei −40 °C, δ (ppm): −11,6)^[123]

¹³C-NMR (75,47 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

149,1 (dm, $^1J(C^2-F^2, C^6-F^6) = 241$ Hz, C^{2,6});

139,3 (dt, $^1J(C^4-F^4) = 244$ Hz, $^2J(C^4-F^{3,5}) = 14$ Hz, C⁴);

137,3 (dm, $^1J(C^3-F^3, C^5-F^5) = 246$ Hz, C^{3,5});

124,9 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 182$ Hz, C¹)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in (CH₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm):

−131,3 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 37$ Hz, 8F, *o*-C₆F₅);

−162,7 (t, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 20$ Hz, 4F, *p*-C₆F₅);

−166,6 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 43$ Hz, 8F, *m*-C₆F₅)

(Lit. ¹⁹F-NMR in (CH₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm): −131,0; −162,4; −166,3)^[97]

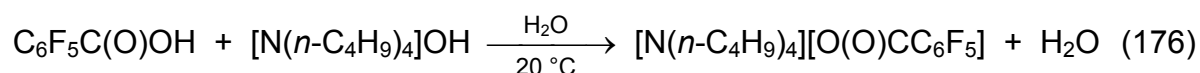
¹¹B-NMR (96,29 MHz) in (CH₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm):

−16,6 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz)

(Lit. ¹¹B-NMR in (CH₃)₂CO bei 24 °C, δ (ppm): −16,4)^[97]

4.8.4.6 *Synthese von Tetra-*n*-butylammoniumpentafluorbenzoat*

Die Synthese von Tetra-*n*-butylammoniumpentafluorbenzoat erfolgte durch Neutralisation von Pentafluorbenzoesäure mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in Wasser.



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) wurde $\text{C}_6\text{F}_5\text{C(O)OH}$ (1,04 g; 4,90 mmol) in H_2O (4 mL) suspendiert und mit $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]\text{OH}$ (40 Gew.-% in H_2O ; ca. 3,3 mL; 5,1 mmol) versetzt. Die Lösung wurde nach 30 min zweimal mit CH_2Cl_2 (jeweils 5 mL) versetzt (Emulsion) und die unteren CH_2Cl_2 -Phasen gesammelt. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen wurden bis zur Trockne eingengt und der resultierende weiße Feststoff im Feinvakuum (3 h; 20 °C; $5 \cdot 10^{-2}\text{ hPa}$) getrocknet. Beim Trocknen der hochviskosen konzentrierten Lösung an der Vakuumlinie gab es Ausbeuteverluste durch Siedeverzüge. Das Produkt $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{O(O)CC}_6\text{F}_5]$ wurde in einer Glovebox gelagert.

Ausbeute: 1,46 g; 3,22 mmol; 66%.

$[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{O(O)CC}_6\text{F}_5]$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_2Cl_2 bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−143,0 (m, $^1J(\text{F}^2\text{-C}^2, \text{F}^6\text{-C}^6) = 248\text{ Hz}$, 2F, *o*- C_6F_5);

−158,0 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^4\text{-C}^4) = 252\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5);

−163,7 (m, $^1J(\text{F}^3\text{-C}^3, \text{F}^5\text{-C}^5) = 249\text{ Hz}$, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_2Cl_2 bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

3,2 (m, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 143\text{ Hz}$, 8H, C^1H_2);

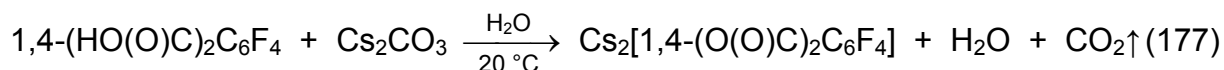
1,6 (tm, $^3J(\text{H}^2\text{-H}^3) = 7\text{ Hz}$, 8H, C^2H_2);

1,4 (tq, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^2) = 7\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^4) = 7\text{ Hz}$, 8H, C^3H_2);

0,9 (t, $^3J(\text{H}^4\text{-H}^3) = 7\text{ Hz}$, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 125\text{ Hz}$, 12H, C^4H_3)

4.8.4.7 *Synthese von Cäsiumtetrafluorterephthalat*

Cäsiumtetrafluorterephthalat wurde durch Neutralisation in Wasser aus Tetrafluorterephthalsäure und Cäsiumcarbonat dargestellt.



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8\text{ mm}$) wurde zur festen Säure $1,4\text{-(HO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (648 mg; 2,72 mmol) eine Lösung aus Cs_2CO_3 (494 mg; 2,56 mmol) in H_2O (1 mL) portionsweise hinzugegeben. Sofort wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet. Es resultierte eine Suspension. Da $1,4\text{-(HO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in H_2O schlecht löslich ist, wurde so lange gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die Mutterlauge wurde vom Niederschlag getrennt, bis zur Trockne eingeeengt und der weiße Feststoff im Feinvakuum (8 h; $105\text{ }^\circ\text{C}$; $3\cdot 10^{-2}\text{ hPa}$) getrocknet. Dabei sublimierten geringe Überschüsse an $1,4\text{-(HO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$. Das Salz $\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ wurde in einer Glovebox gelagert. In H_2O ist $\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ gut löslich, in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sowie $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ mäßig löslich und in CH_3CN und polaren Lösemitteln wie z. B. CH_2Cl_2 unlöslich. Eine Probe wurde in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (550 μL) suspendiert, C_6F_6 (8,60 mg; 0,0462 mmol) zum Integralvergleich zugesetzt und die Löslichkeit von $\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ (13,6 mg/mL; 0,0270 mmol/mL) und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (13,3 mg/mL; 0,0265 mmol/mL) bestimmt. Die Säure $1,4\text{-(HO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ selbst ist löslich in CH_3CN . In $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (400 μL) wurde die Löslichkeit (1,2 mg/mL; 0,0049 mmol/mL) von $1,4\text{-(HO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ ($-137,9\text{ ppm}$) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ durch Integralvergleich mit C_6F_6 (7,21 mg; 0,0388 mmol) bestimmt.

Ausbeute: 1,10 g; 2,19 mmol; 86%.

$\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$

DSC (7,1 mg): T_{Onset} bei $281\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Decarboxylierung), T_{Maximum} bei $316\text{ }^\circ\text{C}$.

Raman-Spektrum (300 mW; 256 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

67 (20), 102 (89); 204 (12), 283 (19), 324 (19), 405 (35), 437 (10), 456 (20), 485 (3), 504 (100), 673 (3), 767 (23), 797 (1), 839 (5), 967 (1), 1012 (5), 1110 (3), 1297 (2), 1334 (11), 1366 (78), 1390 (16), 1405 (17), 1516 (1), 1560 (3), 1595 (6), 1626 (30), 1642 (53), 1674 (6).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in H₂O bei 24 °C, δ (ppm):

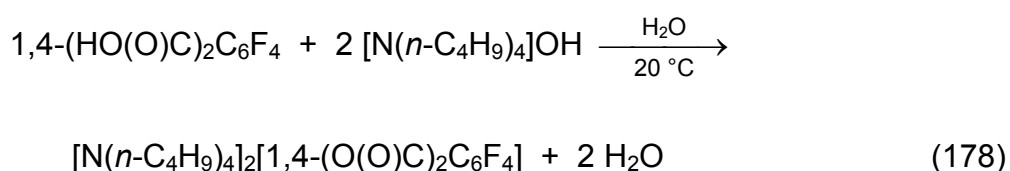
-141,6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 3 Hz, 4F, F^{2,3,5,6})

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CF₃CH₂OH bei 24 °C, δ (ppm):

-141,8 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4 Hz, 4F, F^{2,3,5,6})

4.8.4.8 Synthese von Bis(tetra-*n*-butylammonium)tetrafluorterephthalat

Die Synthese von Bis(tetra-*n*-butylammonium)tetrafluorterephthalat erfolgte durch Neutralisation in Wasser aus Tetrafluorterephthalsäure mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid.



In einem 250 mL Rundkolben wurde zu einer Suspension von 1,4-(HO(O)C)₂C₆F₄ (2,39 g; 10,0 mmol) in H₂O (50 mL) solange [N(*n*-C₄H₉)₄]OH (40 Gew.-% in H₂O; ca. 13 mL; 20 mmol) hinzuge tropft bis der pH-Wert 6-7 betrug. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer (70 °C; 100 hPa) eingeeengt. Dabei bildete sich ein hellgelbes Öl, welches anschließend im Feinvakuum (16 h; 80-105 °C; 3·10⁻² hPa) getrocknet wurde. Der helle beige-farbene Feststoff [N(*n*-C₄H₉)₄]₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄] erwies sich als sehr hygroskopisch und wurde in einer Glovebox gelagert.

Ausbeute: 6,38 g; 8,85 mmol; 88%.

[N(*n*-C₄H₉)₄]₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄]

DSC (1,9 mg): T_{Onset} bei 158 °C (endotherm), T_{Maximum} bei 162 °C; T_{Onset} bei 184 °C (endotherm), T_{Maximum} bei 192 °C.

Eine Probe in einem abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen wurde bis auf 180 °C erwärmt. Es wurde bei 160 °C visuell das Schmelzen verbunden mit einer Gasentwicklung beobachtet. Die Probe wurde nach Abkühlen in CH₂Cl₂ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Neben noch intaktem [N(*n*-C₄H₉)₄]⁺ und [1,4-(O(O)C)₂C₆F₄]²⁻ wurden auch die nach Decarboxylierung gebildeten Folgeprodukte [1,4-(O(O)C)HC₆F₄]⁻, 1,4-H₂C₆F₄ und N(*n*-C₄H₉)₃ detektiert. Beim Hofmann-Abbau aus dem Kation entstandenes 1-Buten wurde aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit nicht beobachtet.

Raman-Spektrum (250 mW; 256 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

120 (19); 164 (9), 253 (21), 313 (11), 409 (10), 442 (13), 501 (25), 753 (7), 778 (3), 791 (3), 800 (2), 878 (11), 907 (15), 986 (2), 1010 (3), 1036 (5), 1055 (14), 1112 (4), 1134 (11), 1150 (7), 1279 (3), 1329 (26), 1374 (6), 1452 (30), 1469 (20), 1487 (12), 1643 (28), 2712 (2), 2734 (4), 2749 (3), 2874 (85), 2922 (94), 2937 (100), 2962 (80).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₂Cl₂ bei 24 °C, δ (ppm):

-146,3 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, $^1J(\text{F}-^{13}\text{C})$ = 245 Hz, 4F, F^{2,3,5,6})

¹H-NMR (300,13 MHz) in CH₂Cl₂ bei 24 °C, δ (ppm):

3,2 (m, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C})$ = 143 Hz, 8H, C¹H₂);

1,5 (tm, $^3J(\text{H}^2-\text{H}^3)$ = 7 Hz, 8H, C²H₂);

1,3 (tq, $^3J(\text{H}^3-\text{H}^2)$ = 7 Hz, $^3J(\text{H}^3-\text{H}^4)$ = 7 Hz, 8H, C³H₂);

0,9 (t, $^3J(\text{H}^4-\text{H}^3)$ = 7 Hz, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C})$ = 125 Hz, 12H, C⁴H₃)

¹³C-NMR (75,47 MHz) in CH₂Cl₂ bei 24 °C, δ (ppm):

161,1 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 3 Hz, CO₂);

141,8 (dm, $^1J(\text{C}^2-\text{F}^2, \text{C}^3-\text{F}^3, \text{C}^5-\text{F}^5, \text{C}^6-\text{F}^6)$ = 245 Hz, C₆F₄, C^{2,3,5,6});

121,9 (m, C₆F₄, C^{1,4});

58,5 (tm, $^1J(\text{C}^1-\text{H}^1)$ = 143 Hz, *n*-C₄H₉, C¹);

23,8 (tm, $^1J(\text{C}^2-\text{H}^2)$ = 125 Hz, *n*-C₄H₉, C²);

19,6 (tm, $^1J(\text{C}^3\text{-H}^3) = 124 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^3);

13,3 (qtt, $^1J(\text{C}^4\text{-H}^4) = 125 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4\text{-H}^3) = 4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^4\text{-H}^2) = 4 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^4)

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

-145,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F-}^{13}\text{C}) = 244 \text{ Hz}$, 4F, $\text{F}^{2,3,5,6}$)

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

3,1 (m, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 143 \text{ Hz}$, 8H, C^1H_2);

1,6 (tm, $^3J(\text{H}^2\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^2H_2);

1,3 (tq, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^2) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^4) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^3H_2);

0,9 (t, $^3J(\text{H}^4\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 125 \text{ Hz}$, 12H, C^4H_3)

^{13}C -NMR (75,47 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

161,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, CO_2);

142,4 (dm, $^1J(\text{C}^2\text{-F}^2, \text{C}^3\text{-F}^3, \text{C}^5\text{-F}^5, \text{C}^6\text{-F}^6) = 244 \text{ Hz}$, C_6F_4 , $\text{C}^{2,3,5,6}$);

123,1 (m, C_6F_4 , $\text{C}^{1,4}$);

59,1 (tm, $^1J(\text{C}^1\text{-H}^1) = 143 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^1);

24,3 (tm, $^1J(\text{C}^2\text{-H}^2) = 127 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^2);

20,3 (tm, $^1J(\text{C}^3\text{-H}^3) = 125 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^3);

13,8 (qtt, $^1J(\text{C}^4\text{-H}^4) = 125 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4\text{-H}^3) = 4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^4\text{-H}^2) = 4 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^4)

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

-141,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F-}^{13}\text{C}) = 244 \text{ Hz}$, 4F, $\text{F}^{2,3,5,6}$)

^1H -NMR (300,13 MHz) in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

3,1 (m, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 143 \text{ Hz}$, 8H, C^1H_2);

1,6 (tm, $^3J(\text{H}^2\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^2H_2);

1,4 (tq, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^2) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^4) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^3H_2);

1,0 (t, $^3J(\text{H}^4\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 125 \text{ Hz}$, 12H, C^4H_3)

^{13}C -NMR (75,47 MHz) in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

167,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, CO_2);

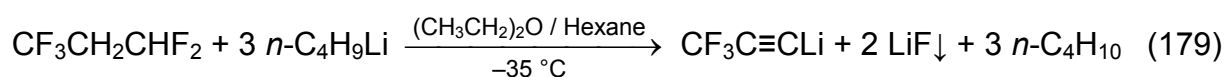
144,5 (dm, $^1J(\text{C}^2\text{-F}^2, \text{C}^3\text{-F}^3, \text{C}^5\text{-F}^5, \text{C}^6\text{-F}^6) = 244 \text{ Hz}$, C_6F_4 , $\text{C}^{2,3,5,6}$);

121,2 (mü, C_6F_4 , $\text{C}^{1,4}$);

- 60,2 (tmü, $^1J(\text{C}^1\text{-H}^1) = 143 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^1);
 25,0 (tm, $^1J(\text{C}^2\text{-H}^2) = 127 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^2);
 20,7 (tm, $^1J(\text{C}^3\text{-H}^3) = 125 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^3);
 13,7 (qtt, $^1J(\text{C}^4\text{-H}^4) = 126 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4\text{-H}^3) = 4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^4\text{-H}^2) = 3 \text{ Hz}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C^4)

4.8.4.9 Synthese von Kaliumtrifluorpropinyltrifluoroborat

Die Synthese von Kaliumtrifluorpropinyltrifluoroborat wurde modifiziert gegenüber dem Literaturverfahren durchgeführt.^[168]

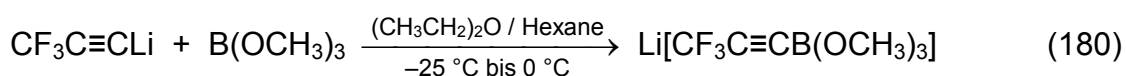


In einem 250 mL Rundkolben wurde zu einer Lösung von PFP (3,176 g; 23,69 mmol; 2,4 mL) in kaltem $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (100 mL; $-35\text{ }^\circ\text{C}$) innerhalb von 30 min unter starkem Rühren $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexanen (2,5 M; 30,8 mL; 77,0 mmol) hinzuge tropft. Es bildete sich sofort eine feine Suspension. Nach 1 h war die Suspension orange-farben.

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ / Hexane bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$-46,8$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F-}^{13}\text{C}) = 254 \text{ Hz}$, $^2J(\text{F-}^{13}\text{C}) = 42 \text{ Hz}$, 3F, CF_3)



Nach 3,5 h wurde eine kalte Lösung von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (8,07 g; 77,7 mmol; 8,8 mL) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (20 mL; $-40\text{ }^\circ\text{C}$) zugesetzt. Die Suspension wurde anschließend 40 min bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ intensiv gerührt.

$\text{Li}[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CB}(\text{OCH}_3)_3]$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ / Hexane bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

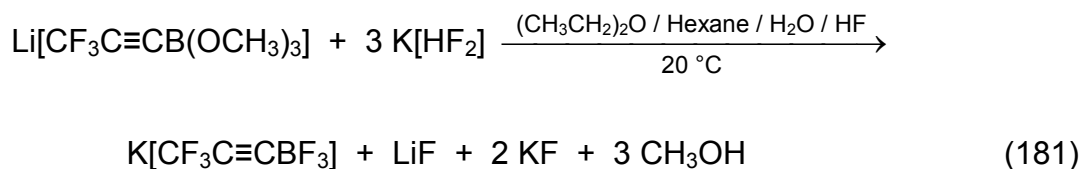
$-47,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F-}^{13}\text{C}) = 255 \text{ Hz}$, $^2J(\text{F-}^{13}\text{C}) = 46 \text{ Hz}$, 3F, CF_3)

(Lit. ^{19}F -NMR in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ / Hexane bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$: $-47,6$)^[168]

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ / Hexane bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$:

0,5 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 22$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ / Hexane bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$: 0,8)^[168]



Die kalte (0 °C) Suspension wurde zu einer Lösung von $\text{K}[\text{HF}_2]$ (39,1 g; 501 mmol) in 8% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (120 mL) in einen 500 mL PP-Becher gegeben und bei 20 °C gut gerührt. Nach Zugabe bildeten sich ein weißer Niederschlag und zwei flüssige Phasen. Der Ansatz wurde zwei Tage lang gerührt. Das Lösemittel der oberen $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ / Hexan-Phase war dann vollständig verdampft. Der hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit H_2O (200 mL) gewaschen. Eine Probe des Feststoffes wurde in CH_3CN suspendiert. Es konnte im ^{19}F -NMR-Spektrum nur $[\text{BF}_4]^-$ nachgewiesen werden. Die vereinten Mutterlaugen wurden mit K_2CO_3 neutralisiert. Nach Sättigung mit KF wurde anschließend die Suspension dreimal mit CH_3CN (insges. 100 mL) extrahiert und kalt (−30 °C) abfiltriert. In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) wurde die Lösung in Portionen im Vakuum eingengt und schließlich getrocknet (8 h; 20 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa). Das Rohprodukt (2,708 g; 0,01354 mmol; 57%) enthielt $\text{K}[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_3]$ (96%) und $\text{K}[\text{BF}_3\text{OH}]$ (4%). Deswegen wurde der Feststoff mit einem Gemisch aus CH_3CN (25 mL) und CH_2Cl_2 (75 mL) extrahiert. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingengt, der weiße Feststoff getrocknet (65 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa; 2,5 h) und in einer Glovebox gelagert.

Ausbeute: 2,237 g; 111,9 mmol; 47%.

$\text{K}[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_3]$

DSC (1,8 mg): T_{Onset} bei 198 °C (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei 200 °C;
 T_{Onset} bei 289 °C (endotherm), T_{Maximum} bei 293 °C.

Eine weitere Probe wurde in einem abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen auf 250 °C erwärmt. Bei 200 °C wurde visuell ein Schmelzvorgang und gleichzeitig die Bildung eines dunkelroten Öles beobachtet.

Raman-Spektrum (300 mW; 1024 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

119(18); 188 (100), 450 (10), 538 (28), 614 (29), 699 (96), 773 (7), 839 (22), 1787 (9), 2052 (9), 2221 (14), 2233 (47).^[168]

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

−47,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 7$ Hz, $^1J(F^3-C^3) = 253$ Hz, $^2J(F^3-C^2) = 48$ Hz, 3F, CF₃);

−135,5 (q, $^1J(F-^{11}B) = 31$ Hz, 3F, BF₃)

(Lit. ¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm): −48,3; −137,0)^[168]

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

−2,4 (q, $^1J(B-F) = 31$ Hz)

(Lit. ¹¹B-NMR in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm): −2,8)^[168]

¹³C- und ¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

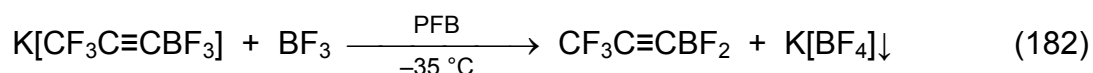
114,7 (q, $^1J(C^3-F^3) = 254$ Hz, C³);

102,3 (q, $^1J(C^1-B) = 103$ Hz, C¹);

76,3 (m, C²)

4.8.4.10 Synthese von Trifluorpropinyldifluorboran

Die aus der Literatur bekannte Methode zur Synthese von Trifluorpropinyldifluorboran wurde modifiziert.^[169]



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) wurde K[CF₃C≡CBF₃] (502 mg; 2,51 mmol) in PFB (10 mL) suspendiert, gekühlt (−35 °C) und unter starkem Rühren mit BF₃ (HF frei; 14,6 mmol) (analog zu 4.8.4.3) innerhalb von 19 min umgesetzt.

Nach Reaktionsende wurde auf −25 °C aufgewärmt und der Stopfen wegen des Druckaufbaus mehrmals unter Argon-Schutz geöffnet, damit BF₃ entweichen konnte. Der beige-farbene Feststoff K[BF₄] wurde anschließend absitzen gelassen. Die

Mutterlauge (−30 °C) wurde mit Hilfe einer Teflon-Fritte (100 µm Porengröße) und Argon-Überdrucktechnik in eine andere FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) überführt. Der Feststoff wurde einmal mit PFB (3 mL; −30 °C) gewaschen und die Waschlösung mit der Mutterlauge vereinigt (12 mL).

Es wurde eine Probe (350 µL; −30 °C) entnommen, mit 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ (Integrationsstandard; 3,46 mg; 0,0262 mmol) versetzt und der Gehalt an $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_2$ durch Integralvergleich aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt und auf die gesamte Mutterlauge hochgerechnet.

Gesamtgehalt: 223 mg; 1,57 mmol; 63%.

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_2$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in PFB bei −30 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−52,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 10$ Hz, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 259$ Hz, 3F, CF_3);

−72,1 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 375$ Hz, 2F, C^1BF_2)

(Lit. ^{19}F -NMR in PFP bei −30 °C, $\delta(\text{ppm})$: −52,0; −72,0)^[169]

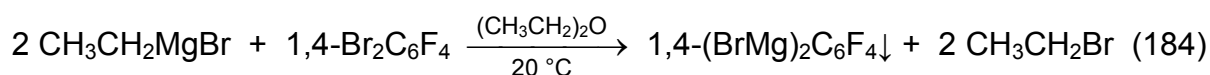
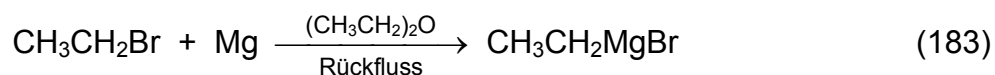
^{11}B -NMR (96,29 MHz) in PFB bei −30 °C, $\delta(\text{ppm})$:

15,4 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 143$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in PFP bei −30 °C, $\delta(\text{ppm})$: 15,6)^[169]

4.8.4.11 Synthese von Dikaliumtetrafluorphenylen-1,4-bis(trifluoroborat)

Das in der Literatur beschriebene Verfahren für die Synthese von Tetrafluorphenylen-1,4-bis(magnesiumbromid) wurde modifiziert.^[147]



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) wurden Magnesiumspäne (560 mg; 23,0 mmol) mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (20 mL) überschichtet. Innerhalb von 5 min wurde unter starkem Rühren $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (3,03 g; 27,8 mmol; 2,1 mL) hinzuge tropft. Durch die exotherme Reaktion erwärmte sich der Ansatz (Rückfluss). Nach zwei Stunden wurde die Mutterlauge der Suspension mit schwarzem Niederschlag NMR-spektroskopisch untersucht.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$

^1H -NMR (300,13 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

1,2 (t \ddot{u} , $^3J(\text{H-H}) = 8$ Hz, 3H, CH_3);

−0,6 (q, $^3J(\text{H-H}) = 8$ Hz, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 108$ Hz, 2H, CH_2)

(Lit. ^1H -NMR in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ bei 30 °C, $\delta(\text{ppm})$: n.a.; −0,6)^[170]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

13,3 (s, CH_3);

−1,2 (s, CH_2)

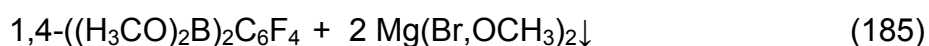
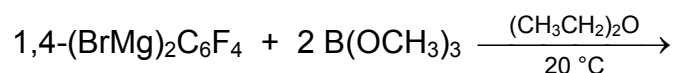
(Lit. ^{13}C -NMR in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ bei 35 °C, $\delta(\text{ppm})$: 12,5; −2,6)^[171]

Die Suspension wurde mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ auf 40 mL verdünnt. Dabei löste sich der schwarze Niederschlag. Zur Abtrennung kleiner Reste Magnesium wurde die Mutterlauge dekantiert. Anschließend wurde unter starkem Rühren 1,4- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (3,03 g; 9,84 mmol) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (5 mL) zugegeben. Nach 45 min hatte sich ein voluminöser weißer Niederschlag gebildet. Nach 3,5 h wurde die Suspension zentrifugiert, die Mutterlauge separiert und schließlich die flüchtigen Bestandteile von 1,4- $(\text{BrMg})_2\text{C}_6\text{F}_4$ im Feinvakuum entfernt (1 h; 20 °C). Der weiße Feststoff war bei 0 °C lagerfähig (12 h).

1,4- $(\text{BrMg})_2\text{C}_6\text{F}_4$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−116,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 10$ Hz, 4F, C_6F_4)



Die schwer lösliche Verbindung 1,4-(BrMg)₂C₆F₄ wurde in (CH₃CH₂)₂O (10 mL) suspendiert und unter starkem Rühren bei 20 °C mit B(OCH₃)₃ (6,67 g; 64,2 mmol; 7,3 mL) umgesetzt. Dabei erwärmte sich der Ansatz und der Niederschlag verfärbte sich gräulich. Nach 7 h wurde eine Probe (400 µL) der gesättigten Mutterlauge entnommen und die Bildung des löslichen Produktes 1,4-((H₃CO)₂B)₂C₆F₄ NMR-spektroskopisch bestätigt. Mit dem Zusatz des Integrationsstandards C₆H₅CF₃ (4,76 mg; 0,0326 mmol) wurde die Löslichkeit von 1,4-((H₃CO)₂B)₂C₆F₄ in (CH₃CH₂)₂O bei 20 °C bestimmt (47,4 mg/mL; 0,161 mmol/mL).

1,4-((H₃CO)₂B)₂C₆F₄

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in (CH₃CH₂)₂O bei 24 °C, δ(ppm):

–133,2 (s, Δv_{1/2} = 4 Hz, 4F, C₆F₄)

¹H-NMR (300,13 MHz) in (CH₃CH₂)₂O bei 24 °C, δ(ppm):

3,7 (s, Δv_{1/2} = 2 Hz, ¹J(H-¹³C) = 143 Hz, 12H, CH₃);

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in (CH₃CH₂)₂O bei 24 °C, δ(ppm):

26,8 (br, Δv_{1/2} = 102 Hz)

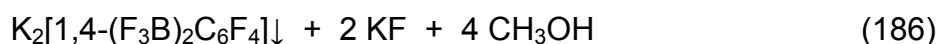
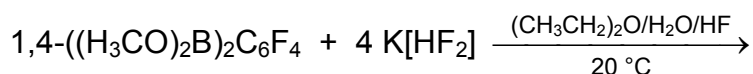
¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz) in (CH₃CH₂)₂O bei 24 °C, δ(ppm):*

147,4 (s, C^{2,3,5,6});

53,0 (q, ¹J(¹³C-H) = 144 Hz, OCH₃)

* Die Resonanzen für C¹ und C⁴ wurden nicht beobachtet.

Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum (80 min; 20 °C; 4·10^{–2} hPa) entfernt und der hellgraue Feststoff 1 d bei 0 °C gelagert.



In einem 500 mL PP-Becher wurde K[HF₂] (23,52 g; 301,2 mmol) in 3% HF_(aq) (100 mL) unter Rühren gelöst. 1,4-Bis(dimethoxyboryl)tetrafluorbenzen wurde bei 20 °C mehrfach in (CH₃CH₂)₂O (5 x 40 mL) suspendiert, jeweils 30 min lang gerührt,

zentrifugiert und die Mutterlaugen zur $\text{K}[\text{HF}_2]$ -Lösung transferiert (insges. 200 mL). Die letzte Mutterlauge enthielt nur sehr wenig $1,4\text{--}((\text{H}_3\text{CO})_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$. Nach Zugabe bildeten sich sofort ein weißer Niederschlag und zwei flüssige Phasen. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt. Dabei verdampfte die obere $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ -Phase vollständig. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit H_2O (100 mL) gewaschen und im Vakuum (6 h; 20 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. Eine kleine Probe wurde in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ gelöst. Weil das Produkt nicht vollständig zu $\text{K}_2[1,4\text{--}(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ umgesetzt worden war (5% $\text{K}_2[1,4\text{--}(\text{CH}_3\text{OF}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ $\delta = -128,0$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 138$ Hz, 4F, BF_2); $-132,8$ ppm (sü, $\Delta\nu_{1/2} = 31$ Hz, 4F, C_6F_4)), wurde der gesamte Feststoff in 10% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (10 mL) suspendiert und 15 h lang gerührt. Nach Zentrifugieren wurde die Mutterlauge entfernt und der Rückstand zweimal mit H_2O (2 x 10 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen des weißen Feststoffes im Vakuum (7 h; 20 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa), konnte reines $\text{K}_2[1,4\text{--}(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ isoliert werden. Eine Probe wurde in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ suspendiert, die Mutterlauge (340 μL) mit dem Integrationsstandard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (4,18 mg; 0,0286 mmol) versetzt und die Löslichkeit von $\text{K}_2[1,4\text{--}(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (13,9 mg/mL; 0,0384 mmol/mL) durch Integralvergleich (^{19}F -NMR-Spektrum) bestimmt. Die Löslichkeit von $\text{K}_2[1,4\text{--}(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in 48% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (3,6 mg/mL; 0,010 mmol/mL) wurde mit dem Integrationsstandard $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (4,50 mg; 0,0450 mmol) ermittelt. $\text{K}_2[1,4\text{--}(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ erwies sich als unlöslich in H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CN , CH_3NO_2 und polaren Lösemitteln wie CH_2Cl_2 .

Ausbeute: 1,386 g; 3,830 mmol; 39%.

$\text{K}_2[1,4\text{--}(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$

DSC (2,2 mg): T_{Onset} bei 228 °C (endotherm, reversible Phasenumwandlung, im Aufwärm- und Abkühlmodus nachgewiesen), T_{Maximum} bei 232 °C; T_{Onset} bei 278 °C (schwach exotherm), T_{Maximum} bei 288 °C; T_{Onset} bei 331 °C (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei 342 °C.

Eine weitere Probe wurde in einem abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen bis auf 300 °C erwärmt. Es wurde visuell kein Schmelzvorgang beobachtet. Der Feststoff verfärbte sich bei etwa 300 °C bräunlich.

Raman-Spektrum (250 mW; 256 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

114 (33), 228 (23), 319 (12), 396 (17), 420 (73), 452 (12), 474 (8), 506 (100), 633 (65), 1604 (5), 1658 (10).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in (CH₃)₂SO bei 24 °C, δ (ppm):

–132,3 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 144 Hz, 6F, BF₃)

–138,1 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 26 Hz, 4F, C₆F₄)

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in (CH₃)₂SO bei 24 °C, δ (ppm):

2,6 (q, 1J (B-F) = 43 Hz)

4.8.4.11.1 Protodeborierung von K₂[1,4-(F₃B)₂C₆F₄] in 48% HF_(aq)

In einem FEP-Inliner wurde K₂[1,4-(F₃B)₂C₆F₄] (5,80 mg; 0,0160 mmol) in 48% HF_(aq) (500 μ L) suspendiert und die Mutterlauge ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 1 d, 8 d und 13 d bei 20 °C wurde der Grad der Protodeborierung bestimmt.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 48% HF_(aq) bei 24 °C, δ (ppm):

[1,4-(F₃B)₂C₆F₄]²⁻ –131,2 (brü, 6F, BF₃); –138,2 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 22 Hz, 4F, C₆F₄)

[1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ –131,2 (brü, 3F, BF₃); –137,3 (m, 2F, F^{3,5}); –141,0 (m, 2F, F^{2,6})

[BF₄]⁻ –148,6 (q, 1J (F-¹¹B) = 2 Hz, 4F)

Molares Verhältnis*:

[1,4-(F₃B)₂C₆F₄]²⁻ (70%); [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ (30%); [BF₄]⁻ (31%)

Nach 8 d konnte die Bildung von 1,4-H₂C₆F₄ beobachtet werden.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 48% HF_(aq) bei 24 °C, δ (ppm):

[1,4-(F₃B)₂C₆F₄]²⁻ –131,2 (brü, 6F, BF₃); –138,2 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 21 Hz, 4F, C₆F₄)

[1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ –131,5 (brü, 3F, BF₃); –137,3 (m, 2F, F^{3,5}); –141,0 (m, 2F, F^{2,6})

1,4-H₂C₆F₄* –140,0 (dd, 3J (F^{2,6}-H¹, F^{3,5}-H⁴) = 9 Hz, 4J (F^{2,6}-H⁴, F^{3,5}-H¹) = 9 Hz, 4F, F^{2,3,5,6})

[BF₄]⁻ –148,6 (q, 1J (F-¹¹B) = 2 Hz, 4F)

* (Lit. ^{19}F -NMR in CD_3CN , $\delta(\text{ppm})$: $-138,7$)^[172]

Molares Verhältnis nach 8 d**:

$[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ (10%); $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ (87%); $1,4-\text{H}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (3%); $[\text{BF}_4]^-$ (106%)

Molares Verhältnis nach 13 d**:

$[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ (2%); $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ (95%); $1,4-\text{H}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (3%); $[\text{BF}_4]^-$ (129%)

** Die Summe aller 1,4- C_6F_4 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

4.8.4.11.2 Protodeborierung von $\text{K}_2[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ in aHF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$

In einem FEP-Inliner wurde $\text{K}_2[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ (5,87 mg; 0,0162 mmol) in kalter aHF (500 μL ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$) suspendiert und die Mutterlauge ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 4 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Grad der Protodeborierung bestimmt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in aHF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ $-132,3$ (brü, $\Delta\nu_{1/2} = 477\text{ Hz}$, 6F, BF_3); $-137,9$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 7\text{ Hz}$, 4F, C_6F_4)

$[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ $-132,3$ (brü, 3F, BF_3); $-137,3$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$); $-140,6$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$)

$[\text{BF}_4]^-$ $-149,0$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 2\text{ Hz}$, 4F)

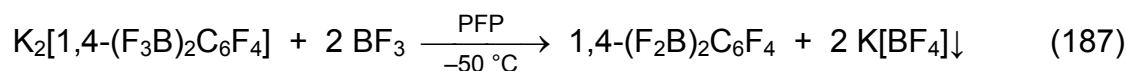
Molares Verhältnis*:

$[1,4-(\text{F}_3\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ (81%); $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ (19%); $[\text{BF}_4]^-$ (20%)

* Die Summe aller 1,4- C_6F_4 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

4.8.4.12 Synthese von 1,4-Bis(difluorboryl)tetrafluorbenzen

Die Darstellung von $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ erfolgte modifiziert in Anlehnung an die Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$.^[144]



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) wurde $K_2[1,4-(F_3B)_2C_6F_4]$ (432,45 mg; 1,1950 mmol) in PFP (8 mL) suspendiert, gekühlt (-50 °C) und unter starkem Rühren innerhalb von 40 min mit BF_3 (HF frei; 4,5 mmol) umgesetzt.

Die Falle wurde mit einem Stopfen verschlossen und nach 35 min aufgewärmt (0 °C). Bortrifluorid konnte im dynamischen Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ hPa) bei -78 °C nicht vollständig entfernt werden ohne Mengen an PFP abzudestillieren. Deshalb wurde BF_3 nach Reaktionsende durch Öffnen der Falle (0 °C) unter Argon-Schutz zum größten Teil entfernt. Der hellrote Feststoff wurde absitzen gelassen. Nach Zentrifugieren bei 0 °C wurde die farblose Mutterlauge (8 mL) abgetrennt. Eine Probe (350 μ L; 0 °C) der Mutterlauge wurde entnommen, mit PFB (Integrationsstandard; 8,02 mg; 0,0542 mmol) versetzt und der Gehalt an $1,4-(F_2B)_2C_6F_4$ durch Vergleich der Integrale aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum berechnet.

Gesamtgehalt: 224 mg; 0,91 mmol; 76%.

$1,4-(F_2B)_2C_6F_4$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in PFP bei 0 °C, δ (ppm):

$-72,0$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Hz, 4F, BF_2);

$-128,9$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 14$ Hz, $^1J(F-C) = 256$ Hz, 4F, $F^{2,3,5,6}$);

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in PFP bei 0 °C, δ (ppm):

$21,7$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 179$ Hz)

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (75,47 MHz) in PFB bei 0 °C, δ (ppm):

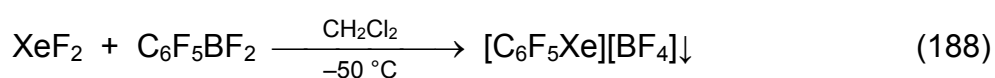
$150,2$ (s, $C^{2,3,5,6}$);

$98,4$ (s, $C^{1,4}$)

4.9 *Pentafluorphenylxenonium(II)-Salze und Pentafluorphenylxenon(II)-Molekülverbindungen*

4.9.1 *Synthese von Pentafluorphenylxenonium(II)tetrafluoroborat*

Das Salz $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ wurde gemäß Literatur synthetisiert.^[92]



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) wurde XeF_2 (3,3428 g; 19,745 mmol) in kaltem CH_2Cl_2 (30 mL; $-50\text{ }^\circ\text{C}$) suspendiert. Unter starkem Rühren wurde eine kalte Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ (4,063 g; 18,82 mmol) in CH_2Cl_2 (23 mL; $-50\text{ }^\circ\text{C}$) zugegeben. Zu Beginn bildete sich eine farblose Suspension, die sich gelblich färbte und schließlich mit einem voluminösen gelben Niederschlag endete. Die Suspension wurde 4,5 Stunden lang gerührt, anschließend schnell bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ zentrifugiert und die Mutterlauge getrennt. Der hellgelbe Feststoff $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ wurde im Feinvakuum ($20\text{ }^\circ\text{C}$; $3 \cdot 10^{-2}\text{ hPa}$; 7 h) getrocknet und in einer Glovebox gelagert.

Ausbeute: 6,529 g; 16,95 mmol; 90%.

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$

Raman-Spektrum (250 mW; 128 Scans; $20\text{ }^\circ\text{C}$), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}):

59 (2), 64 (2), 140 (5), 204 (100), 278 (11), 354 (41), 378 (23), 440 (17), 493 (49), 523 (2), 534 (1), 588 (33), 602 (1), 704 (1), 732 (5), 761 (19), 793 (5), 959 (3), 1094 (3), 1103 (3), 1163 (3), 1291 (1), 1377 (1), 1521 (1), 1634 (4), 1654 (2).^[97]

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$-124,9$ (m, $^1J(\text{F}^2\text{-C}^2, \text{F}^6\text{-C}^6) = 258\text{ Hz}$, $^3J(\text{F}^{2,6}\text{-}^{129}\text{Xe}) = 67\text{ Hz}$, 2F, o- C_6F_5);

$-141,9$ (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4\text{-F}^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^4\text{-C}^4) = 261\text{ Hz}$, $^5J(\text{F}^4\text{-}^{129}\text{Xe}) = 4\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5);

$-154,2$ (m, $^1J(\text{F}^3\text{-C}^3, \text{F}^5\text{-C}^5) = 258\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^{3,5}\text{-}^{129}\text{Xe}) = 8\text{ Hz}$, 2F, m- C_6F_5);

–148,4 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 50$ Hz, 4F, BF₄)

(Lit. ¹⁹F-NMR in CH₃CN bei –30 °C, δ (ppm): –125,5; –142,3; –155,0; –148,7)^[92]

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

–1,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz)

¹³C- und ¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

146,5 (dt, ¹J(C⁴-F⁴) = 261 Hz, ²J(C⁴-F^{3,5}) = 13 Hz, ³J(C⁴-F^{2,6}) = 4 Hz, C⁴);

145,0 (ddm, ¹J(C²-F², C⁶-F⁶) = 258 Hz, ²J(C²-F³, C⁶-F⁵) = 15 Hz, C^{2,6});

139,4 (dm, ¹J(C³-F³, C⁵-F⁵) = 258 Hz, C^{3,5});

83,9 (m, ¹J(C¹-¹²⁹Xe) = 113 Hz, C¹)

¹²⁹Xe-NMR (83,02 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

–3803 (tt, ³J(Xe-F^{2,6}) = 67 Hz, ⁴J(Xe-F^{3,5}) = 9 Hz, ⁵J(Xe-F⁴) = 4 Hz)

(Lit. ¹²⁹Xe-NMR in CH₃CN bei –30 °C, δ (ppm): –3786)^[92]

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CN / (CF₃)₂CHOH (1:1) bei –30 °C, δ (ppm):

–125,7 (m, ³J(F^{2,6}-¹²⁹Xe) = 70 Hz, 2F, *o*-C₆F₅);

–142,3 (tt, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴-F^{2,6}) = 5 Hz, 1F, *p*-C₆F₅);

–154,7 (m, 2F, *m*-C₆F₅);

–148,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, 4F, BF₄)

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CN / (CF₃)₂CHOH (1:1) bei –30 °C, δ (ppm):

–1,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz)

¹³C- und ¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz) in CH₃CN/(CF₃)₂CHOH (1:1) bei –30 °C, δ (ppm):

146,2 (dt, ¹J(C⁴-F⁴) = 262 Hz, ²J(C⁴-F^{3,5}) = 13 Hz, ³J(C⁴-F^{2,6}) = 5 Hz, C⁴);

144,9 (ddm, ¹J(C²-F², C⁶-F⁶) = 256 Hz, ²J(C²-F³, C⁶-F⁵) = 14 Hz, C^{2,6});

139,2 (dm, ¹J(C³-F³, C⁵-F⁵) = 258 Hz, C^{3,5});

84,8 (m, ¹J(C¹-¹²⁹Xe) = 132 Hz, C¹)

¹²⁹Xe-NMR (83,02 MHz) in CH₃CN / (CF₃)₂CHOH (1:1) bei –30 °C, δ (ppm):

–3825 (t, ³J(Xe-F^{2,6}) = 70 Hz)

4.9.1.1 Thermische Stabilität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ -Lösung

In einem FEP-Inliner wurde $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (14,4 mg; 0,0374 mmol) bei 20 °C in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (400 μL) gelöst und ^{19}F -NMR-spektroskopisch nach 30 min, 1 d, 14 d und 23 d untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$	–124,9 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 67 \text{ Hz}$, 2F, o- C_6F_5); –142,2 (tt, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); –155,1 (m, 2F, m- C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	–139,1 (m, 2F, o- C_6F_5); –154,7 (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); –162,7 (m, 2F, m- C_6F_5);
$[\text{BF}_4]^-$	–149,4 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 58 \text{ Hz}$, 4F)

Molares Verhältnis nach 30 min:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (97%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

Molares Verhältnis nach 1 d:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (94%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (6%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

Molares Verhältnis nach 14 d:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (55%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (45%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

Molares Verhältnis nach 23 d:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (20%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (80%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

4.9.1.2 Thermische Stabilität von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -Lösung

In einem FEP-Inliner wurde $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (14,8 mg; 0,0384 mmol) bei –30 °C in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (400 μL) gelöst, aufgewärmt (20 °C) und ^{19}F -NMR-spektroskopisch nach 30 min, 1 d, 6 d, 21 d und 27 d untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$	–124,3 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 63 \text{ Hz}$, 2F, o- C_6F_5); –138,9 (tt, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 19 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); –152,2 (m, 2F,
-------------------------------------	--

	<i>m</i> -C ₆ F ₅);
C ₆ F ₅ H	–138,8 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅); –154,7 (t, ³ J(F ⁴ -F ^{3,5}) = 19 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅); –162,8 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅);
(CF ₃ CH ₂ O) ₂	–73,7 (t, ³ J(F-H) = 8 Hz, 6F, CF ₃);
CF ₃ CHO*	–82,6 (d, ³ J(F-H) = 4 Hz, 3F, CF ₃);
[BF ₄] [–]	–149,8 (br, Δν _{1/2} = 34 Hz, 4F)

* (Lit. ¹⁹F-NMR in CDCl₃, δ(ppm): –82,3)^[173]

Molares Verhältnis nach 30 min*:

[C₆F₅Xe]⁺ (98%); C₆F₅H (2%); CF₃CHO (2%); (CF₃CH₂O)₂ (1%); [BF₄][–] (100%)

Molares Verhältnis nach 1 d*:

[C₆F₅Xe]⁺ (95%); C₆F₅H (5%); CF₃CHO (5%); (CF₃CH₂O)₂ (3%); [BF₄][–] (100%)

Molares Verhältnis nach 6 d*:

[C₆F₅Xe]⁺ (93%); C₆F₅H (7%); CF₃CHO (8%); (CF₃CH₂O)₂ (4%); [BF₄][–] (100%)

Molares Verhältnis nach 21 d*:

[C₆F₅Xe]⁺ (84%); C₆F₅H (11%); CF₃CHO (17%); (CF₃CH₂O)₂ (10%); [BF₄][–] (100%)

Molares Verhältnis nach 27 d*:

[C₆F₅Xe]⁺ (79%); C₆F₅H (15%); CF₃CHO (22%); (CF₃CH₂O)₂ (12%); [BF₄][–] (100%)

* Zur Vergleichbarkeit wurde [BF₄][–] 100% gesetzt.

4.9.1.3 Thermische Stabilität von [C₆F₅Xe][BF₄] in (CF₃)₂CHOH-Lösung

In einem FEP-Inliner wurde [C₆F₅Xe][BF₄] (45,6 mg; 0,118 mmol) bei 0 °C in (CF₃)₂CHOH (500 μL) gelöst, aufgewärmt (20 °C) und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nach 60 min und 1 d untersucht.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in (CF₃)₂CHOH bei 24 °C, δ(ppm):

[C ₆ F ₅ Xe] ⁺	–123,7 (m, ³ J(F ^{2,6} - ¹²⁹ Xe) = 61 Hz, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅); –136,5 (tt, ³ J(F ⁴ -F ^{3,5}) = 18 Hz, ⁴ J(F ⁴ -F ^{2,6}) = 6 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅); –150,4 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅);
C ₆ F ₅ H	–138,8 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅); –154,6 (t, ³ J(F ⁴ -F ^{3,5}) = 18 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅); –162,9 (mü, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅);
C ₆ F ₆	–162,9 (sü, Δν _{1/2} = 2 Hz, 6F);

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	–137,6 (m, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); –151,0 (tü, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 19 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); –161,5 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$(\text{CF}_3)_2\text{CO}^{*,**}$	–81,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, 6F, CF_3);
$(\text{CF}_3)_2\text{CXY}$	–72 bis –80, > 6 unbekannte CF_3 -Verbindungen;
$[\text{BF}_4]^-$	–147,0 (q, $^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 3 \text{ Hz}$, 4F)

* (Lit. ^{19}F -NMR in CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$: –83,3)^[174]

** (Lit. ^{19}F -NMR in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 22 °C, $\delta(\text{ppm})$: –78,2)^[175]

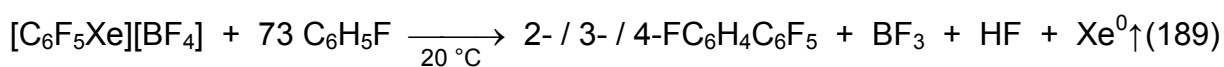
Molares Verhältnis nach 60 min:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (98%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2%); $(\text{CF}_3)_2\text{CXY}$ (20%); $[\text{BF}_4]^-$ (80%)

Molares Verhältnis nach 1 d:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (95%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3%); $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (< 1%); C_6F_6 (1%); $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ (1%); $(\text{CF}_3)_2\text{CXY}$ (18%); $[\text{BF}_4]^-$ (81%)

4.9.1.4 Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ohne Lösemittel



In einem FEP-Inliner wurde $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (16,9 mg; 0,0440 mmol) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (300 μL ; 308 mg; 3,20 mmol) bei 20 °C suspendiert. Nach 60 min wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum nur $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ detektiert. Erst nach 7 h wurden Spuren eines Umsatzes beobachtet. Nach 28 d resultierte eine braune Lösung.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$	–125,9 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 119 \text{ Hz}$, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); –142,5 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 104 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); –155,5 (brü, $\Delta\nu_{1/2} = 150 \text{ Hz}$, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	–140,9 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); –154,0 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 18 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); –162,4 (mü, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	–113,2 (tt, $^3J(\text{F}^1\text{-H}^{2,6}) = 9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^1\text{-H}^{3,5}) = 6 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^1\text{-C}^1) = 245 \text{ Hz}$, 1F);
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$	–113,4 (mü, 1F, 2- FC_6H_4); –144,3 (mü, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); –156,4 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); –163,0 (mü, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$	–112,1 (m, 1F, 3- FC_6H_4); –143,9 (mü, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); –155,7 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); –162,9 (mü, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);

4-FC₆H₄C₆F₅ -111,5 (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4\text{-H}^{2,6}) = 5 \text{ Hz}$, 1F, 4-FC₆H₄);
 -141,3 (m, 2F, o-C₆F₅); -155,1 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, p-C₆F₅);
 -162,8 (mü, 2F, m-C₆F₅);
 [BF₄]⁻ -146,5 (brü, $\Delta\nu_{1/2} = > 700 \text{ Hz}$, 4F)

Molares Verhältnis nach 28 d*:

[C₆F₅Xe]⁺ (21%); C₆F₅H (4%); 2-FC₆H₄C₆F₅ (26%); 3-FC₆H₄C₆F₅ (24%); 4-FC₆H₄C₆F₅ (25%); [BF₄]⁻ (21%)

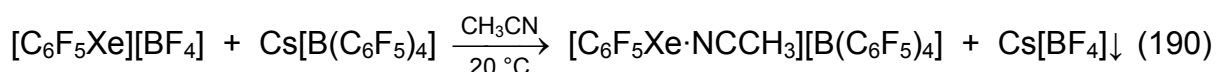
* Die Summe aller C₆F₅-Verbindungen wurde 100% gesetzt.

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in C₆H₅F bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

[BF₄]⁻ -2,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 154 \text{ Hz}$)

4.9.2 **Synthese von** **Pentafluorphenylxenonium(II)tetrakis(pentafluorphenyl)borat**

Das Salz [C₆F₅Xe·NCCH₃][B(C₆F₅)₄] wurde entsprechend der Literatur synthetisiert.^[95]



In einem FEP-Inliner wurde zu einer gelben Lösung von [C₆F₅Xe][BF₄] (85,1 mg; 0,221 mmol) in CH₃CN (200 μL) eine Lösung von Cs[B(C₆F₅)₄] (179,8 mg; 0,2214 mmol) in CH₃CN (300 μL) gegeben und gut durchmischt. Nach 30 min wurde die Suspension kalt (-35 °C) zentrifugiert und die Mutterlauge vom Feststoff Cs[BF₄] getrennt. Die hellgelbe Lösung wurde im Vakuum eingeeengt (1,5 h; -40 bis -10 °C; 10⁻¹ hPa) und der hellgelbe Feststoff anschließend im Feinvakuum (12 h; 20 °C; 4·10⁻² hPa) getrocknet. Raman-spektroskopisch konnte CH₃CN nachgewiesen werden. Es wurde erneut evakuiert (2 d; 20 °C; 4·10⁻² hPa). Nach 2,5 d wurde im Feststoff immer noch CH₃CN detektiert. Das Salz [C₆F₅Xe·NCCH₃][B(C₆F₅)₄] (5 mg; 0,005 mmol) wurde in kaltem CH₂Cl₂ (500 μL ; -40 °C) suspendiert, die Mutterlauge mit dem Integrationsstandard C₆H₅CF₃ (5 μL) versetzt und ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Das molare Verhältnis von [C₆F₅Xe]⁺ zu CH₃CN betrug

1 zu 1. Eine andere Probe mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (15 mg; 0,015 mmol) wurde in einem FEP-Inliner bei höheren Temperaturen evakuiert (2 d; 50 bis 58 °C; $4\cdot 10^{-2}$ hPa) und Raman-spektroskopisch kontrolliert. Die Intensität der CH_3CN Banden nahmen mit der Zeit ab, aber es wurde auch eine deutliche Abnahme der anfangs intensivsten Bande $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ beobachtet. Nach 2 d wurden $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{H})$ und $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ nicht mehr detektiert. Der nun ockergelbe Feststoff wurde in kaltem CH_2Cl_2 (500 μL ; -40 °C) gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde weder $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ noch CH_3CN nachgewiesen. Eine weitere frisch synthetisierte Probe von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (5 mg; 0,005 mmol) wurde in kaltem CH_2Cl_2 (500 μL ; -40 °C) suspendiert, die Mutterlauge separiert und Lösemittelreste bei -40 °C im Feinvakuum entfernt. Der Feststoff wurde getrocknet (5 h; 20 °C; $4\cdot 10^{-2}$ hPa), anschließend in kaltem CH_2Cl_2 (500 μL ; -40 °C) gelöst und der Integrationsstandard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (5 μL) zugegeben. Das Verhältnis von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ zu CH_3CN betrug immer noch 1 zu 1. Das Produkt $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde in einer Glovebox gelagert.

Ausbeute: 188,9 mg; 0,1855 mmol; 84%.

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$-124,8$ (m, $^1J(\text{F}^2-\text{C}^2, \text{F}^6-\text{C}^6) = 258$ Hz, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 68$ Hz, 2F, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$);
 $-141,1$ (tt, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, $^1J(\text{F}^4-\text{C}^4) = 262$ Hz, $^5J(\text{F}^4-^{129}\text{Xe}) = 4$ Hz, 1F, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$);
 $-154,0$ (m, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3, \text{F}^5-\text{C}^5) = 259$ Hz, 2F, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$)
 $-132,1$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 36$ Hz, $^1J(\text{F}^2-\text{C}^2, \text{F}^6-\text{C}^6) = 240$ Hz, 8F, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}$);
 $-162,4$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^1J(\text{F}^4-\text{C}^4) = 245$ Hz, 4F, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}$);
 $-166,8$ (m, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3, \text{F}^5-\text{C}^5) = 245$ Hz, 8F, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}$)

(Lit. ^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$: $-125,2$; $-141,5$; $-154,5$; $-132,4$; $-162,8$; $-167,8$)^[97]

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$-16,8$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$: $-17,1$)^[97]

^{13}C - und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

- 146,8 (dt, $^1J(\text{C}^4\text{-F}^4) = 262 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4\text{-F}^{3,5}) = 13 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4\text{-F}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, C^4);
 145,1 (ddm, $^1J(\text{C}^2\text{-F}^2, \text{C}^6\text{-F}^6) = 258 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^2\text{-F}^3, \text{C}^6\text{-F}^5) = 15 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$);
 139,7 (dm, $^1J(\text{C}^3\text{-F}^3, \text{C}^5\text{-F}^5) = 259 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$);
 84,3 (tt, $^2J(\text{C}^1\text{-F}^{2,6}) = 26 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1\text{-F}^{3,5}) = 2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1\text{-F}^4) = 6 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^1\text{-}^{129}\text{Xe}) = 114 \text{ Hz}$, C^1);
 149,1 (dqm, $^1J(\text{C}^2\text{-F}^2, \text{C}^6\text{-F}^6) = 240 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^{2,6}\text{-}^{11}\text{B}) = 1 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$);
 139,3 (dt, $^1J(\text{C}^4\text{-F}^4) = 245 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4\text{-F}^{3,5}) = 14 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4\text{-F}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, C^4);
 137,4 (dm, $^1J(\text{C}^3\text{-F}^3, \text{C}^5\text{-F}^5) = 245 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^{3,5}\text{-}^{11}\text{B}) = 3 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$);
 124,9 (q, $^1J(\text{C}^1\text{-}^{11}\text{B}) = 51 \text{ Hz}$, C^1)

^{129}Xe -NMR (83,02 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

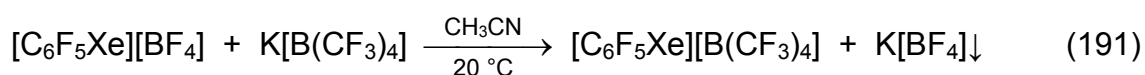
- −3798 (tt, $^3J(\text{Xe-F}^{2,6}) = 68 \text{ Hz}$, $^4J(\text{Xe-F}^{3,5}) = 9 \text{ Hz}$, $^5J(\text{Xe-F}^4) = 4 \text{ Hz}$)

(Lit. ^{129}Xe -NMR in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$: −3802)^[97]

4.9.3 **Synthese von**

Pentafluorphenylxenonium(II)tetrakis(trifluormethyl)borat

Das Salz $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ wurde in Anlehnung an die Vorschrift in der Dissertation von Koppe synthetisiert.^[97]



In einem FEP-Inliner wurde zu einer gelben Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (126,1 mg; 0,3274 mmol) in CH_3CN (350 μL) eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (108,2 mg; 0,3319 mmol) in CH_3CN (250 μL) gegeben und 30 min lang gut durchmischt. Anschließend wurde die Suspension kalt (−35 °C) zentrifugiert, die hellgelbe Mutterlauge vom Feststoff $\text{K}[\text{BF}_4]$ getrennt, im Vakuum (1 h; −10 °C; 10^{-1} hPa) bis zur Trockne eingengt und im Feinvakuum (2 d; 20 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. Der hellgelbe Feststoff $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ wurde in einer Glovebox gelagert.

In einem anderen Experiment wurde die Entfernung von CH_3CN aus dem Feststoff genauer untersucht. Dazu wurde eine Probe von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe} \cdot \text{NCCH}_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (7,3 mg; 0,012 mmol) im Feinvakuum (17 h; 20 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet, in CH_2Cl_2 (500 μL)

gelöst, mit dem Integrationsstandard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (5 μL) versetzt und ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Das molare Verhältnis von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ zu CH_3CN betrug 1,6 zu 1. Diese Lösung wurde im Vakuum abdestilliert ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) und der Feststoff wieder im Feinvakuum (14 h; $20\text{ }^\circ\text{C}$; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. Das molare Verhältnis von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ zu CH_3CN veränderte sich auf 12 zu 1.

In einem weiteren Experiment wurde eine Probe von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe} \cdot \text{NCCH}_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (19,6 mg; 0,0313 mmol) in CH_2Cl_2 (300 μL) suspendiert, die Mutterlauge im Vakuum bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert und der Feststoff im Feinvakuum (30 min; $20\text{ }^\circ\text{C}$; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. Nachdem diese Prozedur viermal wiederholt wurde, konnte weder in der letzten Mutterlauge (^1H -NMR) noch im Feststoff $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (Raman) CH_3CN oder CH_2Cl_2 detektiert werden.

Ausbeute: 174,2 mg; 0,2977 mmol; 91%.

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$-124,8$ (m, $^1J(\text{F}^2-\text{C}^2, \text{F}^6-\text{C}^6) = 258\text{ Hz}$, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 68\text{ Hz}$, 2F, o- C_6F_5);

$-141,1$ (tt, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^4-\text{C}^4) = 262\text{ Hz}$, $^5J(\text{F}^4-^{129}\text{Xe}) = 4\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5);

$-154,1$ (m, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3, \text{F}^5-\text{C}^5) = 259\text{ Hz}$, 2F, m- C_6F_5)

$-61,3$ (q, $^2J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 26\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}-^{13}\text{C}) = 303\text{ Hz}$, 12F, $\text{B}(\text{CF}_3)_4$)

(Lit. ^{19}F -NMR in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$: $-62,6$; $-125,0$; $-141,2$; $-154,3$)^[97]

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$-19,1$ (tridez, $^2J(\text{B}-\text{F}) = 26\text{ Hz}$)

(Lit. ^{11}B -NMR in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$: $-19,3$)^[97]

^{13}C - und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz) in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$146,7$ (dt, $^1J(\text{C}^4-\text{F}^4) = 262\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4-\text{F}^{3,5}) = 13\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4-\text{F}^{2,6}) = 4\text{ Hz}$, C^4);

$145,0$ (ddm, $^1J(\text{C}^2-\text{F}^2, \text{C}^6-\text{F}^6) = 258\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^2-\text{F}^3, \text{C}^6-\text{F}^5) = 15\text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$);

$139,6$ (dm, $^1J(\text{C}^3-\text{F}^3, \text{C}^5-\text{F}^5) = 258\text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$);

$84,0$ (ttd, $^2J(\text{C}^1-\text{F}^{2,6}) = 26\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1-\text{F}^{3,5}) = 2\text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1-\text{F}^4) = 6\text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 114\text{ Hz}$, C^1);

$132,9$ (qdez, $^1J(\text{C}-^{19}\text{F}) = 303\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}-^{19}\text{F}) = 4\text{ Hz}$, $\text{B}(\text{CF}_3)_4$)

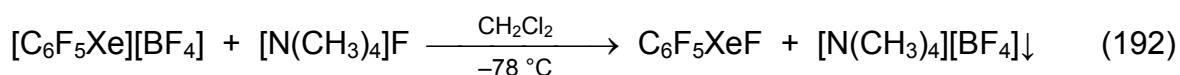
^{129}Xe -NMR (83,02 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−3802 (ttd, $^3J(\text{Xe}-\text{F}^{2,6}) = 68 \text{ Hz}$, $^4J(\text{Xe}-\text{F}^{3,5}) = 9 \text{ Hz}$, $^5J(\text{Xe}-\text{F}^4) = 4 \text{ Hz}$)

(Lit. ^{129}Xe -NMR in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$: −3802)^[97]

4.9.4 **Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)fluorid in CH_2Cl_2 und Charakterisierung durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse**

Die aus der Literatur bekannte Methode zur Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)-fluorid wurde modifiziert.^[115]



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23 \text{ mm}$) wurde $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ (143,1 mg; 1,537 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL; −78 °C) suspendiert, festes $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (386,4 mg; 1,003 mmol) hinzugegeben und intensiv gerührt. Es wurde 2 d lang bei −78 °C gerührt. Die hellgelbe Suspension wurde kalt (−78 °C) zentrifugiert. Der Feststoff hatte eine geringere Dichte als die Mutterlauge. Deshalb wurde mit *n*-Pentan (10 mL; −78 °C) verdünnt bis der Feststoff sich langsam absetzte. Eine Probe (250 μL ; −78 °C) wurde entnommen und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_2Cl_2 / *n*- C_5H_{12} bei −80 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ −129,0 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 81 \text{ Hz}$, 2F, *o*- C_6F_5); −146,6 (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5); −156,2 (m, 2F, *m*- C_6F_5); −2,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 153 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F}-^{129}\text{Xe}) = 4030 \text{ Hz}$, 1F, XeF);

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ −139,3 (m, 2F, *o*- C_6F_5); −154,5 (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5); −162,7 (m, 2F, *m*- C_6F_5);

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ −141,3 (m, 2F, *o*- C_6F_5); −150,9 (m, 1F, *p*- C_6F_5); −161,4 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

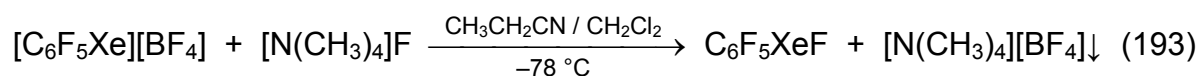
Molares Verhältnis*:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ (66%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (33%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ (1%)

* Die Summe aller C_6F_5 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

Beide Salze $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{BF}_4]$ sind in einem CH_2Cl_2 / *n*-Pentan-Gemisch (1:1) bei -78°C unlöslich und können so von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ abgetrennt werden. Der Ansatz in der FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) wurde kalt (-78°C) zentrifugiert, die Mutterlauge in eine andere FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) überführt und das Lösemittel im Feinvakuum (1,5 h; -55 bis -50°C ; $8 \cdot 10^{-2}\text{ hPa}$) entfernt. Es blieb ein weißes Pulver zurück. Der Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (3 mL; -50°C) aufgenommen und in eine FEP-Falle ($\varnothing_i = 8\text{ mm}$) überführt. Die Lösung wurde im Vakuum aufkonzentriert (8 h; -55 bis -45°C ; $8 \cdot 10^{-2}\text{ hPa}$). Dabei bildeten sich nach 8 h farblose klare Kristalle (rechteckige Plättchen; Dimension: 1 bis 2 mm). Die Suspension wurde nicht weiter eingengt, sondern bis zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kalt (-78°C) gelagert. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

4.9.5 Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)fluorid in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$



In einem FEP-Inliner wurde zu einer Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (20,0 mg; 0,0519 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (50 μL ; -78°C) eine Lösung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ (8,9 mg; 0,096 mmol) in CH_2Cl_2 (450 μL ; -78°C) gegeben. Die Suspension wurde nach 20 min ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht und bereits vollständiger Umsatz zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ beobachtet. Es hatten sich nur wenig $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und Spuren an C_6F_6 gebildet. Das Koprodukt $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{BF}_4]$ war unlöslich.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80°C , $\delta(\text{ppm})$:

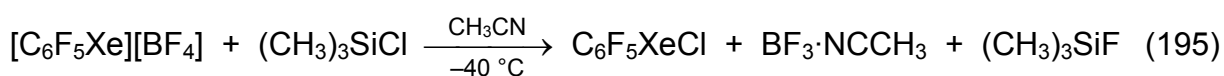
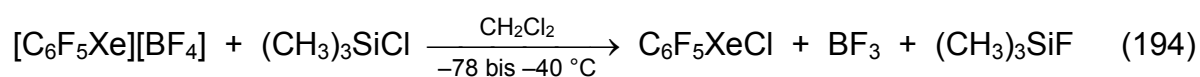
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$	$-129,4$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 81\text{ Hz}$, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-147,1$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-156,7$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5); $-4,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 60\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}-^{129}\text{Xe}) = 4007\text{ Hz}$, 1F, XeF);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$-139,8$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-155,1$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-163,1$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
C_6F_6	$-162,9$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5\text{ Hz}$, 6F)
F^-	$-94,4$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 44\text{ Hz}$, 1F)

Molares Verhältnis*:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ (95%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (5%); C_6F_6 (<1%); F^- (82%)

* Die Summe aller C_6F_5 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

4.9.6 Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)chlorid in CH_3CN



In einem FEP-Inliner wurde zu einer Suspension von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (22,6 mg; 0,0588 mmol) in kaltem CH_2Cl_2 (350 μL ; $-78 \text{ }^\circ\text{C}$) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (7,1 mg; 0,065 mmol; 8,2 μL) zugesetzt. Der Ansatz wurde gut durchmischt und nach 1 h ^{19}F -NMR-spektroskopisch ($-80 \text{ }^\circ\text{C}$) untersucht. Es wurden nur Spuren an $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, BF_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beobachtet. Nach weiteren 3 h bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ stieg der Umsatz auf 8% an. Die Mutterlauge wurde vom Feststoff getrennt, der fein suspendierte Niederschlag zweimal mit kaltem CH_2Cl_2 (jeweils 300 μL ; $-78 \text{ }^\circ\text{C}$) gewaschen und der Feststoff im Vakuum (3 h; -78 bis $-50 \text{ }^\circ\text{C}$; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. Das zurück gewonnene $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ wurde in kaltem CH_3CN (300 μL ; $-45 \text{ }^\circ\text{C}$) gelöst und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (6,9 mg; 0,064 mmol; 8,0 μL) zugesetzt. Nach 20 min konnte bereits vollständiger Umsatz beobachtet werden.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ $-130,3$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 91 \text{ Hz}$, 2F, *o*- C_6F_5); $-146,7$ (tt, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6}) = 3 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5); $-156,4$ (mü, 2F, *m*- C_6F_5);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $-156,2$ (dezü, $^3J(\text{F}-\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F}-^{29}\text{Si}) = 273 \text{ Hz}$, 1F);

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ $-141,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 31 \text{ Hz}$, 3F)

Molares Verhältnis:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ (100%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (100%); BF_3 (100%)

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 0,4 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2\text{ Hz}$, 9H);

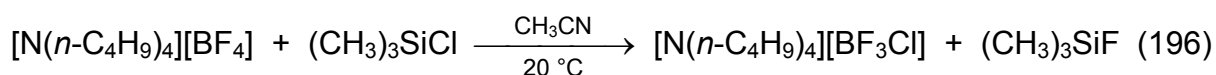
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 0,2 (d, $^3J(\text{H-F}) = 7\text{ Hz}$, 9H)

Molares Verhältnis:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (18%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (100%)

4.9.6.1 Zur Reaktivität des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$:

Umsetzung von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in CH_3CN



In einem FEP-Inliner wurde $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ (50,8 mg; 0,154 mmol) in CH_3CN (500 μL) gelöst und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (16,8 mg; 0,155 mmol; 19,6 μL) versetzt. Als Integrationsstandard wurde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (11,0 mg; 0,0752 mmol; 9,2 μL) zugegeben. Nach 1,5 h konnte ein Umsatz von 17% festgestellt werden. Danach reagierte das Silan sehr langsam mit $[\text{BF}_4]^-$. Nach 1 d wurde nur eine weitere Abnahme von 2% $[\text{BF}_4]^-$ beobachtet. Es hatten sich $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$, wahrscheinlich $[\text{BF}_2\text{Cl}_2]^-$ und eventuell auch $[\text{BFCl}_3]^-$ mit der entsprechenden Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ gebildet. Neben $[\text{BF}_4]^-$ erschien das Signal von $[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ ($^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 26\text{ Hz}$) als sehr breites Singulett. ^{19}F -Resonanzen für die Anionen $[\text{BF}_2\text{Cl}_2]^-$ und $[\text{BFCl}_3]^-$ wurden nicht beobachtet. Falls geringe Mengen gebildet worden waren, sollten die deutlich größeren Kopplungskonstanten $^1J(\text{F-}^{11}\text{B})$ von 54 Hz bzw. 79 Hz deren Detektion in Frage stellen.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ -123,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 177\text{ Hz}$, 3F);

$[\text{BF}_4]^-$ -149,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 20\text{ Hz}$, 4F);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -155,9 (dez, $^3J(\text{F-H}) = 7\text{ Hz}$, 1F)

Molares Verhältnis nach 1,5 h:

$[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ (14%); $[\text{BF}_4]^-$ 83%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (20%)

Molares Verhältnis nach 1 d:

$[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ (8%); $[\text{BF}_4]^-$ (81%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (31%)

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ 3,1 (m, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 143 \text{ Hz}$, 8H, C^1H_2); 1,6 (tm, $^3J(\text{H}^2\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^2H_2); 1,4 (tq, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^2) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^4) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^3H_2); 1,0 (t, $^3J(\text{H}^4\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 125 \text{ Hz}$, 12H, C^4H_3)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 0,4 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1 \text{ Hz}$, 9H);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 0,2 (d, $^3J(\text{H-F}) = 7 \text{ Hz}$, 9H);

Molares Verhältnis nach 1,5 h:

$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ (100%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (73%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (20%)

Molares Verhältnis nach 1 d:

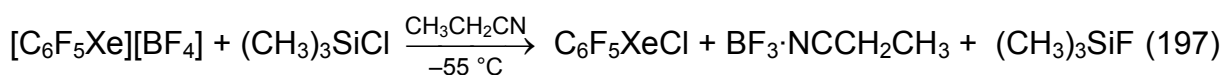
$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ (100%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (63%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (31%)

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{BF}_3\text{Cl}]^-$ 1,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 121 \text{ Hz}$);

$[\text{BF}_4]^-$ -1,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 15 \text{ Hz}$)

4.9.7 Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)chlorid in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$



In einem FEP-Inliner wurde zu einer Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (28,5 mg; 0,0739 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (200 μL ; -78 °C) eine Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (11,3 mg; 0,104 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (200 μL ; -78 °C) gegeben. Bei -78 °C läuft die Reaktion langsam ab (6% Umsatz in 80 min). Deswegen wurde aufgewärmt (-55 °C), nach 5 min wieder gekühlt (-78 °C) und der Umsatz NMR-spektroskopisch untersucht. Im Feinvakuum wurde bei -50 °C $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ohne Zersetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ entfernt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ -131,1 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}\text{-}^{129}\text{Xe}) = 94 \text{ Hz}$, 2F, o- C_6F_5); -147,3 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); -157,1 (mü, 2F, m- C_6F_5);

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}^{**}$ -139,5 (m, 2F, o- C_6F_5); -154,6 (tm, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); -162,5 (m, 2F, m- C_6F_5);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$-157,1$ (dezü, $^3J(\text{F-H}) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F-}^{29}\text{Si}) = 273 \text{ Hz}$, 1F);
$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$	$-142,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5 \text{ Hz}$, 3F);
$[\text{BF}_4]^-$	$-151,1$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 19 \text{ Hz}$, 4F)

Molares Verhältnis*:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ (98%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (100%); $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_2\text{CH}_3$ (92%); $[\text{BF}_4]^-$ (3%)

* Die Summe aller C_6F_5 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

** Beim Lösen von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ bildete sich bei -78°C $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2%). Bei der Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde keine Zunahme von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80°C , $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$7,4$ (t, $^3J(\text{H-F}^{2,6}) = 8 \text{ Hz}$, 1H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$0,4$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, 9H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$0,2$ (d, $^3J(\text{H-F}) = 7 \text{ Hz}$, 9H);
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}^*$	$0,1$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, 18H)

Molares Verhältnis:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (38%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (100%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (2%)

* Das eingesetzte $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ war mit 1% $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ verunreinigt.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$

$^{19}\text{F-NMR}$ (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80°C , $\delta(\text{ppm})$:

$-131,1$	(m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 94 \text{ Hz}$, 2F, <i>o</i> - C_6F_5);
$-147,3$	(t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $\Delta\nu_{1/2} = 11 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5);
$-157,1$	(mü, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)

(Lit. $^{19}\text{F-NMR}$ in CH_2Cl_2 bei -60°C , $\delta(\text{ppm})$: $-130,8$; $-146,2$; $-155,5$;
in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} / \text{CH}_3\text{CN}$ (3:1) bei -60°C , $\delta(\text{ppm})$: $-131,0$; $-147,5$; $-157,0$)^[114]

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80°C , $\delta(\text{ppm})$:

$144,2$	(s, C^4);
$143,8$	(s, $\text{C}^{2,6}$);
$138,7$	(s, $\text{C}^{3,5}$);
$103,5$	(s, $^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 231 \text{ Hz}$, C^1)

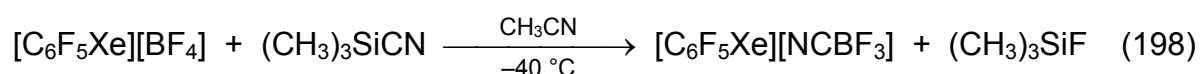
(Lit. $^{13}\text{C-NMR}$ in CH_2Cl_2 bei -60°C , $\delta(\text{ppm})$: $143,3$; $142,6$; $137,6$; $101,6$)^[114]

^{129}Xe -NMR (83,02 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

-4077 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 206\text{ Hz}$)

(Lit. ^{129}Xe -NMR in CH_2Cl_2 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$: -4117)^[114]

4.9.8 Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_3CN



Zu einer Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (19,1 mg; 0,0497 mmol) in kaltem CH_3CN (500 μL ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$) wurde in einem FEP-Inliner $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (5,5 mg; 0,055 mmol; 7,4 μL) zugesetzt. Der Ansatz wurde gut durchmischt und nach 10 min NMR-spektroskopisch untersucht. Es hatte sich kein $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$ gebildet. Stattdessen wurde der quantitative Umsatz von $[\text{BF}_4]^-$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ zu $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beobachtet. Nach 65 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein langsamer Zerfall von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{NCBF}_3]$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ neben $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ beobachtet.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$	$-125,5$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 69\text{ Hz}$, 2F, o- C_6F_5); $-141,7$ (tt, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-154,5$ (mü, 2F, m- C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$-139,5$ (m, 2F, o- C_6F_5); $-154,6$ (tm, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-162,5$ (m, 2F, m- C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$	$-132,7$ (m, 2F, o- C_6F_5); $-143,0$ (tm, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-159,1$ (m, 2F, m- C_6F_5);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$-156,2$ (dezü, $^3J(\text{F}-\text{H}) = 7\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}-^{29}\text{Si}) = 273\text{ Hz}$, 1F);
$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$	$-136,0$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 26\text{ Hz}$, 3F);
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	$-152,9$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 41\text{ Hz}$, 2F);
$\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$	$-142,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 14\text{ Hz}$, 3F)

Molares Verhältnis nach 10 min*:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (98%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (104%); $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (92%); $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (1%); $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ (3%)

Molares Verhältnis nach 65 min*:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (92%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (7%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ (1%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (105%); $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (90%); $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (1%); $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (5%)

* Die Summe aller C_6F_5 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ 7,3 (t, $^3J(\text{H-F}^{2,6}) = 8 \text{ Hz}$, 1H);

HCN 4,6 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, 1H);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ 0,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1 \text{ Hz}$, 9H);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 0,2 (d, $^3J(\text{H-F}) = 7 \text{ Hz}$, 9H);

$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ 0,0 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1 \text{ Hz}$, 18H)

Molares Verhältnis nach 10 min:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2%); HCN (5%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (6%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (104%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (2%)

Molares Verhältnis nach 65 min:

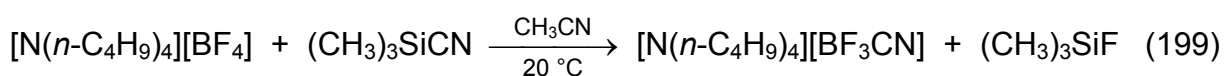
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (7%); HCN (5%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (3%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (105%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (3%)

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -4,0 (q, $^1J(\text{B-F}) = 26 \text{ Hz}$)

4.9.8.1 Zur Reaktivität des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$:

Umsetzung von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_3CN



In einem FEP-Inliner wurde $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ (50,4 mg; 0,153 mmol) in CH_3CN (500 μL) gelöst und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (15,8 mg; 0,159 mmol; 11,7 μL) versetzt. Nach 1,5 h konnte ^{19}F -NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden. Es wurde nach 1 d und 8 d erneut untersucht und geringer Umsatz beobachtet. Diese Probe wurde nicht in einer Glasfalle unter Argonschutzatmosphäre gelagert. Durch Diffusion kann H_2O in den FEP-Inliner gelangt sein und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ untergeordnet $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ gebildet haben.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -136,0 (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 27 \text{ Hz}$, 3F);

$[\text{BF}_4]^-$ -149,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, 4F);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -155,8 (dez, $^3J(\text{F}-\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, 1F)

Molares Verhältnis nach 1,5 h:

$[\text{BF}_4]^-$ (100%)

Molares Verhältnis nach 1 d:

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (< 1%); $[\text{BF}_4]^-$ (> 99%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (< 1%)

Molares Verhältnis nach 8 d:

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (4%); $[\text{BF}_4]^-$ (96%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (4%)

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

HCN 4,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, 1H);

$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ 3,1 (m, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 143 \text{ Hz}$, 8H, C^1H_2); 1,6 (tm, $^3J(\text{H}^2\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^2H_2); 1,3 (tq, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^2) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3\text{-H}^4) = 7 \text{ Hz}$, 8H, C^3H_2); 1,0 (t, $^3J(\text{H}^4\text{-H}^3) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 125 \text{ Hz}$, 12H, C^4H_3)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ 0,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, 9H);

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 0,2 (d, $^3J(\text{H}-\text{F}) = 7 \text{ Hz}$, 9H);

$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ 0,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, 18H)

Molares Verhältnis nach 1,5 h:

HCN (4%); $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ (100%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (90%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (2%)

Molares Verhältnis nach 1 d:

HCN (12%); $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ (100%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (86%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (< 1%);

$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (6%)

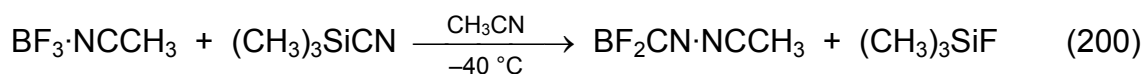
Molares Verhältnis nach 8 d:

HCN (38%); $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ (100%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (56%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (4%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (20%)

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{BF}_4]^-$ -1,4 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3 \text{ Hz}$);

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -3,9 (q, $^1J(\text{B}-\text{F}) = 27 \text{ Hz}$)

4.9.8.2 Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_3CN bei -40°C 

In einem FEP-Inliner wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (8,0 mg; 0,073 mmol) in CH_3CN (500 μL) gelöst, gekühlt (-40°C) und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (7,3 mg; 0,074 mmol; 9,9 μL) umgesetzt. Nach 15 und 95 min wurde die Probe ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die zunächst hohe Reaktionsgeschwindigkeit nimmt nach einem Umsatz $\geq 50\%$ stark ab. Das Hauptprodukt ist $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	$-141,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, 3F);
$\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$	$-144,0$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 77$ Hz, 2F);
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	$-152,6$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 39$ Hz, 2F);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$-156,2$ (dez, $^3J(\text{F}-\text{H}) = 7$ Hz, $^1J(\text{F}-^{29}\text{Si}) = 273$ Hz, 1F)

Molares Verhältnis nach 15 min*:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (37%); $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$ (61%); $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (2%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (62%)

Molares Verhältnis nach 95 min*:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (33%); $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$ (65%); $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (2%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (65%)

* Die Summe aller BF-Verbindungen wurde 100% gesetzt.

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

HCN	$4,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1$ Hz, 1H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	$0,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, 9H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$0,2$ (d, $^3J(\text{H}-\text{F}) = 7$ Hz, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 119$ Hz, 9H);
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$	$0,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1$ Hz, 18H)

Molares Verhältnis nach 25 min*:

HCN (3%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (35%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (64%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (2%)

Molares Verhältnis nach 90 min*:

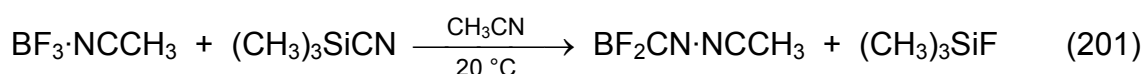
HCN (3%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (30%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (68%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (2%)

* Die Summe aller $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	$-2,5$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 35\text{ Hz}$);
$\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$	$-6,3$ (t $\ddot{\text{u}}$, $^1J(\text{B-F}) = 25\text{ Hz}$);
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	$-7,1$ (t $\ddot{\text{u}}$, $^1J(\text{B-F}) = 39\text{ Hz}$)

4.9.8.3 Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_3CN bei $20\text{ }^\circ\text{C}$



In einem FEP-Inliner wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (10,5 mg; 0,0967 mmol) in CH_3CN (500 μL) gelöst, gekühlt ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) und mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (15,6 mg; 0,157 mmol; 21,0 μL) umgesetzt. Die Probe wurde auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt und nach 35 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ NMR-spektroskopisch vermessen.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	$-141,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 9\text{ Hz}$, 3F);
$\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$	$-143,6$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 84\text{ Hz}$, 2F);
$\text{BF}(\text{CN})_2 \cdot \text{NCCH}_3$	$-184,0$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 127\text{ Hz}$, 1F);
$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$	$-210,8$ (q, $^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 44\text{ Hz}$, 1F);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$-156,2$ (dez, $^3J(\text{F-H}) = 7\text{ Hz}$, $^1J(\text{F-}^{29}\text{Si}) = 273\text{ Hz}$, 1F)

Molares Verhältnis*:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (42%); $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$ (8%); $\text{BF}(\text{CN})_2 \cdot \text{NCCH}_3$ (41%); $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (4%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (160%)

* Zur Vergleichbarkeit mit den ^{11}B -NMR-Ergebnissen wurde das molare Verhältnis von BF_3 auf das ^{11}B -NMR-Spektrum referenziert und 42% gesetzt.

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

HCN	$4,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2\text{ Hz}$, 1H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	$0,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3\text{ Hz}$, 9H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$0,2$ (d, $^3J(\text{H-F}) = 7\text{ Hz}$, $^1J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 119\text{ Hz}$, 9H);
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$	$0,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1\text{ Hz}$, 18H)

Molares Verhältnis*:

HCN (3%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (9%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (160%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (< 1%)

* Zur Vergleichbarkeit mit den ^{19}F -NMR-Ergebnissen wurde das molare Verhältnis von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ auf das ^{19}F -NMR-Spektrum referenziert und 160% gesetzt.

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	−2,5 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 21 \text{ Hz}$);
$\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$	−6,1 (t, $^1J(\text{B-F}) = 25 \text{ Hz}$);
$\text{BF}(\text{CN})_2 \cdot \text{NCCH}_3$	−13,6 (d, $^1J(\text{B-F}) = 37 \text{ Hz}$);
$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$	−18,0 (d, $^1J(\text{B-F}) = 44 \text{ Hz}$);
$\text{B}(\text{CN})_x\text{Y}$	−21,7 bis −29,6 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 9 \text{ bis } 39 \text{ Hz}$, 4 unbekannte Verbindungen)

Molares Verhältnis*:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (42%); $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$ (8%); $\text{BF}(\text{CN})_2 \cdot \text{NCCH}_3$ (40%); $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (3%); $\text{B}(\text{CN})_x\text{Y}$ (7%)

* Die Summe aller Borverbindungen wurde 100% gesetzt.

Die Reaktionslösung wurde gekühlt (−45 °C) und auf festes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ (9,2 mg; 0,099 mmol) gegeben. Nach 15 min wurde die gelbe Suspension ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

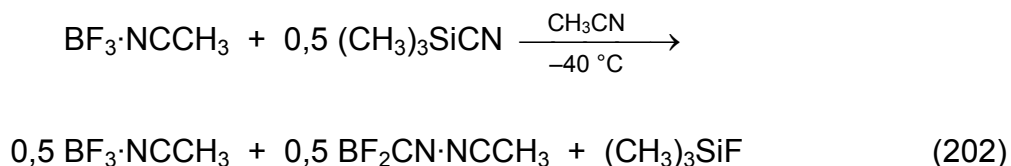
^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei −40 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$	−135,9 (q, $^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 27 \text{ Hz}$, 3F);
$[\text{BF}_4]^-$	−149,0 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 8 \text{ Hz}$, 4F);
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	−152,9 (q, $^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 41 \text{ Hz}$, 2F);
$[\text{F}(\text{n} \cdot \text{HF})]^-$	−163,6 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 266 \text{ Hz}$, 1F);
$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$	−211,0 (q, $^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 44 \text{ Hz}$, 1F);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	−156,1 (dez, $^3J(\text{F-H}) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F-}^{29}\text{Si}) = 273 \text{ Hz}$, 1F)

Molares Verhältnis (in der Mutterlauge)*:

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (4%); $[\text{BF}_4]^-$ (9%); $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (10%); $[\text{F}(\text{n} \cdot \text{HF})]^-$ ($19\% \cdot (\text{n}+1)^{-1}$); $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (4%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (169%)

* $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurde entsprechend der Summe aller $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Verbindungen auf 169% gesetzt.

4.9.8.4 Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ mit 0,5 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_3CN bei -40°C 

In einem FEP-Inliner wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (9,4 mg; 0,086 mmol) in CH_3CN (500 μL) gelöst, gekühlt (-40°C), mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (4,3 mg; 0,044 mmol; 5,8 μL) umgesetzt und nach 4 h NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	$-141,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, 3F);
$\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$	$-144,0$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 76$ Hz, 2F);
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	$-152,8$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 39$ Hz, 2F);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$-156,2$ (dez, $^3J(\text{F}-\text{H}) = 7$ Hz, $^1J(\text{F}-^{29}\text{Si}) = 273$ Hz, 1F)

Molares Verhältnis nach 4 h*:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (63%); $\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$ (37%); $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (< 1%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (38%)

* Die Summe aller BF-Verbindungen wurde 100% gesetzt.

^1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CN bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

HCN	$4,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1$ Hz, 1H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	$0,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, 9H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$0,2$ (d, $^3J(\text{H}-\text{F}) = 7$ Hz, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 119$ Hz, 9H);
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$	$0,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1$ Hz, 18H)

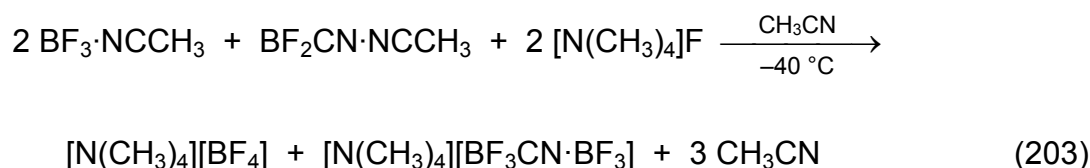
Molares Verhältnis nach 4 h*:

HCN (2%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (4%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (38%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (1%)

* Zur Vergleichbarkeit wurde das molare Verhältnis von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ auf das ^{19}F -NMR-Spektrum referenziert und 38% gesetzt.

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	$-2,5$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 35$ Hz);
$\text{BF}_2\text{CN} \cdot \text{NCCH}_3$	$-6,3$ (tü, $^1J(\text{B}-\text{F}) = 25$ Hz);
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	$-7,1$ (tü, $^1J(\text{B}-\text{F}) = 39$ Hz)

4.9.8.4.1 Umsetzung der Reaktionslösung mit 0,5 [N(CH₃)₄]F

Die kalte (−40 °C) Reaktionslösung wurde zu festem [N(CH₃)₄]F (4,3 mg; 0,047 mmol) gegeben. Nach 10 min wurde die Suspension ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CN bei −40 °C, δ(ppm):

[BF ₃ CN·BF ₃] [−]	−136,0 (q, ¹ J(F- ¹¹ B) = 17 Hz, 3F, BF ₃ CN); −142,2 (brü, Δν _{1/2} = 49 Hz, 3F, BF ₃);
BF ₃ ·NCCH ₃	−141,6 (brü, Δν _{1/2} = > 200 Hz, 3F);
[BF ₄] [−]	−149,1 (br, Δν _{1/2} = 208 Hz, 4F);
[BF ₂ (CN) ₂] [−]	−152,9 (q, ¹ J(F- ¹¹ B) = 39 Hz, 2F);
(CH ₃) ₃ SiF	−156,2 (dez, ³ J(F-H) = 7 Hz, ¹ J(F- ²⁹ Si) = 273 Hz, 1F)

Molares Verhältnis (in der Mutterlauge)*:

[BF₃CN·BF₃][−] (13%); BF₃·NCCH₃ (24%); [BF₄][−] (12%); [BF₂(CN)₂][−] (2%); (CH₃)₃SiF (42%)

* Zur Vergleichbarkeit wurde das molare Verhältnis von (CH₃)₃SiF auf das ¹H-NMR-Spektrum referenziert und 42% gesetzt.

¹H-NMR (300,13 MHz) in CH₃CN bei −40 °C, δ(ppm):

HCN	4,6 (s, Δν _{1/2} = 1 Hz, 1H);
[N(CH ₃) ₄] ⁺	3,0 (s, Δν _{1/2} = 2 Hz, 12H);
(CH ₃) ₃ SiF	0,2 (d, ³ J(H-F) = 7 Hz, ¹ J(H- ¹³ C) = 119 Hz, 9H);
((CH ₃) ₃ Si) ₂ O	0,0 (s, Δν _{1/2} = 1 Hz, 18H)

Molares Verhältnis nach 4 h (in der Mutterlauge)*:

HCN (20%); [N(CH₃)₄]⁺ (25%); (CH₃)₃SiF (42%); ((CH₃)₃Si)₂O (1%)

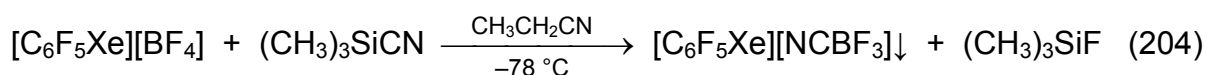
* Die Summe aller (CH₃)₃Si-Verbindungen wurde 43% gesetzt.

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CN bei −40 °C, δ(ppm):

[BF ₄] [−]	−2,2 (brü, Δν _{1/2} = 35 Hz);
---------------------------------	--

$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	–2,2 (brü, $\Delta\nu_{1/2} = 35 \text{ Hz}$);
$[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$	–3,0 (sü, BF_3); –3,3 (qü, $^1J(\text{B-F}) = 17 \text{ Hz}$, BF_3CN);
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	–7,4 (t, $^1J(\text{B-F}) = 39 \text{ Hz}$)

4.9.9 Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$



Eine Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (36,3 mg; 0,0942 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (350 μL ; -78°C) wurde in einem FEP-Inliner mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (11,2 mg; 0,113 mmol; 15,0 μL) versetzt. Der Ansatz wurde gut durchmischt und nach 20 min NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde ein geringer Umsatz festgestellt. Nach 20 h bei -78°C bildete sich eine Suspension mit weißem Niederschlag. Mehr als 91% von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ war zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ reagiert ($^1\text{H-NMR}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80°C , $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$	–126,3 (m, $^1J(\text{F}^2-\text{C}^2, \text{F}^6-\text{C}^6) = 256 \text{ Hz}$, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 69 \text{ Hz}$, 2F, o- C_6F_5); –142,5 (t, $^1J(\text{F}^4-\text{C}^4) = 261 \text{ Hz}$, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); –156,5 (mü, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3, \text{F}^5-\text{C}^5) = 259 \text{ Hz}$, 2F, m- C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	–139,6 (m, 2F, o- C_6F_5); –154,7 (tm, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); –162,6 (m, 2F, m- C_6F_5);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	–157,1 (dezü, $^3J(\text{F-H}) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F}-^{29}\text{Si}) = 273 \text{ Hz}$, 1F);
$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$	–137,1 (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 26 \text{ Hz}$, 3F);
$[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$	–136,9 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 53 \text{ Hz}$, 3F, BF_3CN); –143,8 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 53 \text{ Hz}$, 3F, BF_3);
$[\text{BF}_4]^-$	–150,0 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 8 \text{ Hz}$, 4F)

Molares Verhältnis nach 20 min*:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (97%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (<1%); $[\text{BF}_4]^-$ (99%)

Molares Verhältnis nach 20 h (in der Mutterlauge)**:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (7%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (6%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (91%); $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (4%); $[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$ (3%)

* Die Summe aller C_6F_5 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

** Zur Vergleichbarkeit mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 91% gesetzt.

^1H -NMR (300,13 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	7,3 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 22\text{ Hz}$, 1H);
HCN	4,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2\text{ Hz}$, 1H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	0,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3\text{ Hz}$, 9H);
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	0,2 (d, $^3J(\text{H-F}) = 7\text{ Hz}$, 9H);
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$	0,0 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2\text{ Hz}$, 18H)

Molares Verhältnis nach 20 min*:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3%); HCN (5%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (96%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (<1%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (3%)

Molares Verhältnis nach 20 h (in der Mutterlauge)*:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (6%); HCN (8%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (5%); $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (91%); $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (4%)

* Die Summe aller $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

Die Mutterlauge wurde abgetrennt, der Feststoff mit kaltem CH_2Cl_2 (350 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) gewaschen, und der Feststoff in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (350 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) suspendiert. Das Salz $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{NCBF}_3]$ erwies sich als schlecht löslich. Deshalb wurde nach 2 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst, anschließend auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Suspension ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

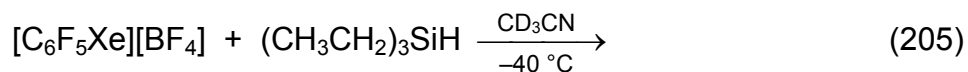
^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$	$-125,6$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 69\text{ Hz}$, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-141,7$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-154,7$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$-139,6$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-155,0$ (tm, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-163,0$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$	$-133,0$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-143,3$ (mü, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-159,1$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$[\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]^-$	$-137,7$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 17\text{ Hz}$, 3F, BF_3CN); $-143,8$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 34\text{ Hz}$, 3F, BF_3)

Molares Verhältnis nach 2 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ (in der Mutterlauge, $-30\text{ }^\circ\text{C}$)*:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (50%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (49%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ (1%); $[\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]^-$ (49%)

* Die Summe aller C_6F_5 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

4.9.10 Umsetzung von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ mit $(CH_3CH_2)_3SiH$ in CD_3CN 

In einem FEP-Inliner wurde eine Lösung von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ (24,5 mg; 0,0636 mmol) in CD_3CN (500 μL ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$) mit $(CH_3CH_2)_3SiH$ (9,5 mg; 0,082 mmol; 13 μL) versetzt, gut durchmischt und nach 20 min NMR-spektroskopisch untersucht. Es hatte sich viel C_6F_5H und nur untergeordnet C_6F_5D gebildet. Ferner wurde die Bildung von $(C_6F_5)_2Xe$ beobachtet.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CD_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$(C_6F_5)_2Xe$	$-131,8$ (m, $^3J(F^{2,6}-^{129}Xe) = 43\text{ Hz}$, 4F, o- C_6F_5); $-153,8$ (t, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 2F, p- C_6F_5); $-158,7$ (m, 4F, m- C_6F_5);
C_6F_5H	$-139,3$ (m, 2F, o- C_6F_5); $-154,8$ (tü, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-162,5$ (mü, 2F, m- C_6F_5);
C_6F_5D	$-139,6$ (m, 2F, o- C_6F_5); $-154,8$ (tü, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-162,6$ (mü, 2F, m- C_6F_5);
$(C_6F_5)_2$	$-138,3$ (m, 4F, o- C_6F_5); $-151,0$ (t, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 2F, p- C_6F_5); $-160,6$ (m, 4F, m- C_6F_5);
$C_6F_5CH_2CH_3$	$-142,7$ (mü, 2F, o- C_6F_5); $-155,8$ (tm, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-161,9$ (m, 2F, m- C_6F_5);
C_6F_5X	$-134,9$ (m, 2F, o- C_6F_5); $-141,5$ (ttü, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(F^4-F^{2,6}) = 8\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-159,6$ (m, 2F, m- C_6F_5);
$C_6F_5Si(CH_3CH_2)_3^*$	$-127,2$ (m, 2F, o- C_6F_5); $-152,7$ (tt, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(F^4-F^{2,6}) = 3\text{ Hz}$, 1F, p- C_6F_5); $-161,9$ (m, 2F, m- C_6F_5);
$(CH_3CH_2)_3SiF^{**}$	$-174,4$ (hep, $^3J(F-H) = 6\text{ Hz}$, $^1J(F-^{29}Si) = 286\text{ Hz}$, 1F);
$(CH_3CH_2)_2SiFH$	$-180,5$ (dqui, $^2J(F-H) = 53\text{ Hz}$, $^3J(F-H) = 7\text{ Hz}$, 1F);
$(CH_3CH_2)_2SiF_2^{***}$	$-142,9$ (qui, $^3J(F-H) = 5\text{ Hz}$, 2F);
$BF_3 \cdot NCCH_3$	$-141,7$ (brü, $\Delta\nu_{1/2} = 212\text{ Hz}$, 3F);
$[BF_4]^-$	$-149,4$ (brü, $\Delta\nu_{1/2} = 438\text{ Hz}$, 4F)

* (Lit. ^{19}F -NMR in CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$: $-127,2$; $-152,6$; $-162,0$)^[176]

** (Lit. ^{19}F -NMR in C_6D_6 , $\delta(\text{ppm})$: $-175,2$)^[177]

*** (Lit. ^{19}F -NMR in CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$: $-145,7$)^[178]

Molares Verhältnis nach 20 min*:

(C₆F₅)₂Xe (5%); C₆F₅H (61%); C₆F₅D (2%); (C₆F₅)₂ (1%); C₆F₅CH₂CH₃ (5%); C₆F₅X (19%); C₆F₅Si(CH₃CH₂)₃ (2%); (CH₃CH₂)₃SiF (52%); (CH₃CH₂)₂SiFH (7%); (CH₃CH₂)₂SiF₂ (6%); BF₃·NCCH₃ (94%); [BF₄][−] (6%)

* Die Summe aller C₆F₅-Verbindungen wurde 100% gesetzt.

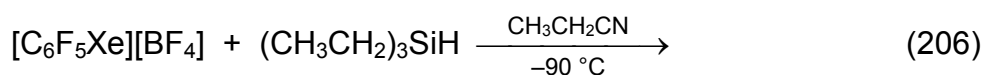
¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CN bei −40 °C, δ(ppm):

[BF₄][−] −1,4 (sü, Δν_{1/2} = 10 Hz);

BF₃·NCCH₃ −2,2 (sü, Δν_{1/2} = 37 Hz)

Durch Aufwärmen der Probe auf 20 °C wurde gezeigt, dass es sich bei der unbekannten Verbindung C₆F₅X nicht um eine neue molekulare Xenon-Verbindung handelt, da keine Zersetzung von C₆F₅X nach 1 h stattfand.

4.9.11 Umsetzung von [C₆F₅Xe][BF₄] mit (CH₃CH₂)₃SiH in CH₃CH₂CN



In einem FEP-Inliner wurde eine Lösung von [C₆F₅Xe][BF₄] (59,5 mg; 0,1546 mmol) in CH₃CH₂CN (200 μL; −90 °C) zu einer Lösung von (CH₃CH₂)₃SiH (19,2 mg; 0,165 mmol; 26 μL) in CH₃CH₂CN (150 μL; −90 °C) gegeben, gut durchmischt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CH₂CN bei −90 °C, δ(ppm):

[C₆F₅Xe]⁺ −126,3 (br, Δν_{1/2} = 57 Hz, 2F, *o*-C₆F₅); −143,8 (brü, 1F, *p*-C₆F₅);
−156,5 (br, Δν_{1/2} = 51 Hz, 2F, *m*-C₆F₅);

(C₆F₅)₂Xe −132,1 (m, 4F, *o*-C₆F₅); −153,8 (t, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 21 Hz, 2F, *p*-C₆F₅);
−158,8 (m, 4F, *m*-C₆F₅);

C₆F₅H −139,6 (m, 2F, *o*-C₆F₅); −154,7 (t, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 21 Hz, 1F, *p*-C₆F₅);
−162,6 (m, 2F, *m*-C₆F₅);

(C₆F₅)₂ −138,6 (m, 4F, *o*-C₆F₅); −151,0 (tü, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 21 Hz, 2F, *p*-C₆F₅); −160,6 (mü, 4F, *m*-C₆F₅);

C_6F_5X	$-136,7$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Hz, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-142,4$ (brü, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-160,1$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 51$ Hz, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$C_6F_5Si(CH_3CH_2)_3$	$-127,6$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-152,4$ (m, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-162,0$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$(CH_3CH_2)_3SiF$	$-175,7$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 28$ Hz, $^1J(F-^{29}Si) = 287$ Hz, 1F);
$(CH_3CH_2)_2SiFH$	$-181,8$ (dm, $^2J(F-H) = 53$ Hz, 1F);
$(CH_3CH_2)_2SiF_2$	$-143,7$ (brü, 2F);
$BF_3 \cdot NCCH_3$	$-142,4$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 36$ Hz, 3F);
$[BF_4]^-$	$-150,5$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 114$ Hz, 4F)

Molares Verhältnis nach 20 min*:

$[C_6F_5Xe]^+$ (37%); $(C_6F_5)_2Xe$ (4%); C_6F_5H (37%); $(C_6F_5)_2$ (Spuren); C_6F_5X (9%);
 $C_6F_5Si(CH_3CH_2)_3$ (1%); $(CH_3CH_2)_3SiF$ (31%); $(CH_3CH_2)_2SiFH$ (4%); $(CH_3CH_2)_2SiF_2$
(6%); $BF_3 \cdot NCCH_3$ (44%); $[BF_4]^-$ (56%)

Molares Verhältnis nach 100 min bei -90 °C *:

$[C_6F_5Xe]^+$ (33%); $(C_6F_5)_2Xe$ (5%); C_6F_5H (43%); $(C_6F_5)_2$ (Spuren); C_6F_5X (10%);
 $C_6F_5Si(CH_3CH_2)_3$ (1%); $(CH_3CH_2)_3SiF$ (36%); $(CH_3CH_2)_2SiFH$ (4%); $(CH_3CH_2)_2SiF_2$
(4%); $BF_3 \cdot NCCH_3$ (50%); $[BF_4]^-$ (50%)

Molares Verhältnis nach 5 d bei -70 °C*:

$(C_6F_5)_2Xe$ (2%); C_6F_5H (58%); $(C_6F_5)_2$ (1%); C_6F_5X (17%); $C_6F_5Si(CH_3CH_2)_3$ (2%);
 $(CH_3CH_2)_3SiF$ (44%); $(CH_3CH_2)_2SiFH$ (2%); $(CH_3CH_2)_2SiF_2$ (8%); $BF_3 \cdot NCCH_3$ (65%);
 $[BF_4]^-$ (35%)

* Die Summe aller C_6F_5 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

1H -NMR (300,13 MHz) in CH_3CH_2CN -90 °C nach 25 min, δ (ppm):

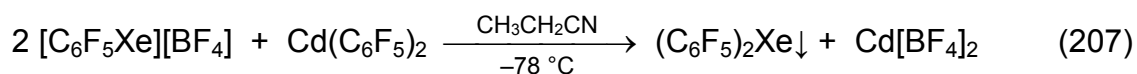
C_6F_5H 7,4 (m);
 $(CH_3CH_2)_xSiF_yH_z$ * 0,9-1,0 (tü, $^3J(H-H) = 7-8$ Hz, CH_3); 0,4-0,6 (qü, $^3J(H-H) = 7-8$ Hz,
 CH_2)

* Wegen Überlappung der Signale konnten $(CH_3CH_2)_3SiH$, $(CH_3CH_2)_3SiF$, $(CH_3CH_2)_2SiFH$ und $(CH_3CH_2)_2SiF_2$ nicht voneinander unterschieden werden.

^{129}Xe -NMR (83,02 MHz) in CH_3CH_2CN -90 °C nach 55 min, δ (ppm):

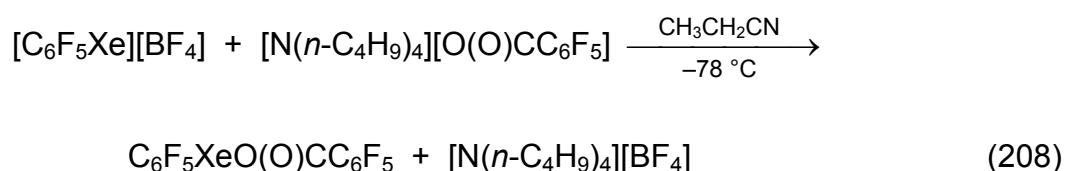
$[C_6F_5Xe]^+$ -3971 (m);
 $(C_6F_5)_2Xe$ -4134 (m)

4.9.12 *Synthese von Bis(pentafluorphenyl)xenon(II) in CH₃CH₂CN*



In einem FEP-Inliner wurde zu festem $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (25,6 mg; 0,0574 mmol; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) eine Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (41,2 mg; 0,107 mmol) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (400 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) gegeben. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde gut geschüttelt und die weiße Suspension nach 2,5 h NMR-spektroskopisch untersucht. Durch mehrfaches Waschen des Feststoffanteils mit kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (jeweils 400 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) konnten Anteile von $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Cd}[\text{BF}_4]_2$ vollständig entfernt werden. Das schwerlösliche Produkt $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ war selbst als Suspension in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) schocksensitiv und zersetzte sich explosionsartig bei mechanischer Belastung unter Bildung einer gelben Lösung in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (83%) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (17%).

4.9.13 *Synthese von Pentafluorphenylxenon(II)pentafluorphenylbenzoat in CH₃CH₂CN*



In einem FEP-Inliner wurde zu festem $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (18,5 mg; 0,0480 mmol) eine Lösung von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5]$ (29,2 mg; 0,0644 mmol) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (350 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) gegeben und gut durchmischt. Die Lösung wurde nach 10 min ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht und vollständiger Umsatz zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ beobachtet. Es hatten sich nur sehr wenig $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ gebildet.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

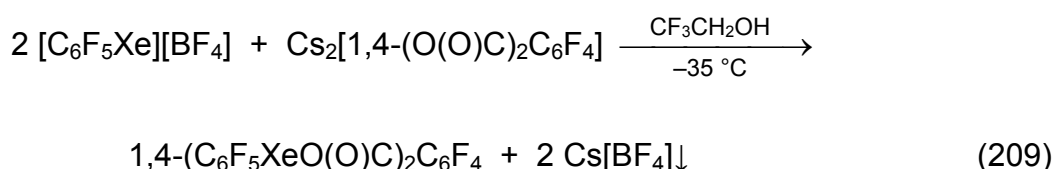
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_5$ $-128,9$ (m, $^3J(F^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 82\text{ Hz}$, 2F, o- $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$); $-146,5$ (t, $^3J(F^4-F^{3,5}) = 19\text{ Hz}$, 1F, p- $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$); $-157,4$ (m, 2F, m- $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$);

	–141,8 (mü, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅ C(O)O); –153,8 (mü, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅ C(O)O);
	–162,1 (mü, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅ C(O)O);
C ₆ F ₅ H	–139,6 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅); –154,8 (t, ³ J(F ⁴ -F ^{3,5}) = 21 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅); –162,7 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅);
[C ₆ F ₅ C(O)O] [–]	–141,8 (mü, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅); –153,8 (mü, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅); –162,1 (mü, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)

Molares Verhältnis:

C₆F₅XeO(O)CC₆F₅ (97%); C₆F₅H (3%); [C₆F₅C(O)O][–] (36%)

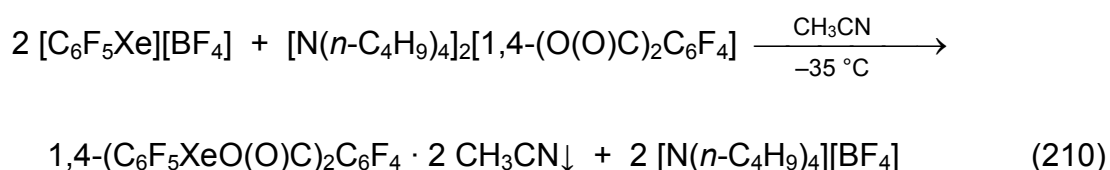
4.9.14 Umsetzung von [C₆F₅Xe][BF₄] mit Cs₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄] in CF₃CH₂OH



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde [C₆F₅Xe][BF₄] (19,8 mg; 0,0515 mmol) in CF₃CH₂OH (500 μ L) bei 20 °C innerhalb von 5 min gelöst und dann auf –40 °C gekühlt. Das Salz [C₆F₅Xe][BF₄] löst sich sehr langsam in CF₃CH₂OH unterhalb von 0 °C. In einem FEP-Inliner wurde Cs₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄] (13,1 mg; 0,0260 mmol) in CF₃CH₂OH (1,0 mL; –43 °C) gelöst und unter intensivem Rühren zur [C₆F₅Xe][BF₄]-Lösung gegeben. Nach 3 h bei –35 bis –40 °C konnte keine Suspension beobachtet werden. Es wurde mehrfach bei –35 °C zentrifugiert ehe sich ein fein suspendierter transparenter Feststoff abgesetzt hatte. Eine Probe der Mutterlauge wurde nach 5 h bei –35 bis –40 °C ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Da kein [BF₄][–] nachweisbar war, musste Cs[BF₄] in CF₃CH₂OH unlöslich sein. Neben dem Metatheseprodukt hatten sich signifikante Mengen an C₆F₅H (38%) gebildet. Das Verhältnis von C₆F₅Xe zu 1,4-(O(O)C)₂C₆F₄ betrug 1,66 statt 2,00. Neben dem Zielprodukt 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ lag noch 1-C₆F₅XeO(O)CC₆F₄-4-C(O)OH vor, wobei beide ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden konnten. Das Lösemittel wurde im Feinvakuum abdestilliert und der Rückstand getrocknet (5 h; –35 bis –20 °C; 4·10^{–2} hPa). Der in CH₃CN (500 μ L) suspendierte weiße Feststoff enthielt noch [BF₄][–]. Auch in mehreren anderen Versuchen konnte Cs[BF₄] nach

Zentrifugieren nicht vollständig von der Lösung abgetrennt werden. Das Filtrieren der kalten Suspension mit einer Teflon-Fritte (Porengröße 50 μm) war ebenfalls nicht erfolgreich. Das Filtrat enthielt noch sehr fein suspendiertes transparentes $\text{Cs}[\text{BF}_4]$.

4.9.15 Synthese von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wurde unter intensivem Rühren $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (203 mg; 0,528 mmol) mit $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]$ (177 mg; 0,245 mmol) in kaltem CH_3CN (1,5 mL; -35 bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$) umgesetzt. Es entstand nach wenigen Minuten ein voluminöser weißer Niederschlag. Nach 2 h wurde die Suspension bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ zentrifugiert, die Mutterlauge vom Feststoff getrennt und dieser erneut in kaltem CH_3CN (500 μL ; $-45\text{ }^\circ\text{C}$) suspendiert. Dieser Reinigungsschritt wurde so lange wiederholt (insges. 11,5 mL) bis in der CH_3CN -Waschlösung NMR-spektroskopisch weder $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ noch $[\text{BF}_4]^-$ nachgewiesen werden konnte. Eine Probe der letzten Waschlösung (400 μL) wurde mit dem Integrationsstandard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (1,76 mg; 0,0120 mmol) versetzt und die Löslichkeit von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu 1,23 mg/mL bzw. 1,48 $\mu\text{mol/mL}$ aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt. Der weiße Feststoff wurde im Feinvakuum (6 h; -25 bis $-35\text{ }^\circ\text{C}$; $4 \cdot 10^{-2} \text{ hPa}$) getrocknet. Zum Portionieren des Produktes in FEP-Inlinern wurde es in einer Glovebox 30 min lang bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gehandhabt. Eine Portion wurde in der Glovebox bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die anderen Portionen in FEP-Inlinern wurden in einer Glasfalle kalt ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) unter Argon gelagert.

Eine Probe (15 mg; 0,016 mmol) wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ Raman-spektroskopisch untersucht. Es wurde CH_3CN detektiert. Deswegen wurde diese Probe erneut im Feinvakuum ($4 \cdot 10^{-2} \text{ hPa}$) nachgetrocknet. Nach 13,5 und 19,5 h bei -25 bis $-35\text{ }^\circ\text{C}$ blieben die Intensitäten der Streckschwingungen $\nu(\text{C-H})$ (2946 cm^{-1}) und $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2253 cm^{-1}) von CH_3CN im Raman-Spektrum konstant. Auch nach 20 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum gab es keine signifikante Erniedrigung der relativen Intensität. Bei $20\text{ }^\circ\text{C}$

nahmen die Intensitäten der CH_3CN -Schwingungen ab bis sie nach 15 h Evakuieren ($4 \cdot 10^{-2}$ hPa) bei 20 °C komplett verschwunden waren. Nach 3 h weiterer Lagerung bei 20 °C wurde der Feststoff in einem kalten (-40 °C) Gemisch aus CH_3CN (250 μL) und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (250 μL) gelöst und NMR-spektroskopisch auf mögliche Zersetzung hin kontrolliert.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CN} / (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (1:1) bei -40 °C, $\delta(\text{ppm})$:

1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$	$-128,3$ (m, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); $-145,6$ (m, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); $-156,1$ (m, 4F, <i>m</i> - C_6F_5); $-141,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, 4F, C_6F_4);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$-138,9$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-154,6$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-162,6$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$	$-152,0$ (mü, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); $-156,6$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); $-161,9$ (mü, 4F, <i>m</i> - C_6F_5); $-134,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, 4F, C_6F_4);
1- $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{F}_4-4-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	$-152,1$ (mü, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); $-157,1$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); $-162,2$ (mü, 4F, <i>m</i> - C_6F_5); $-135,7$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$, C_6F_4); $-140,6$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$, C_6F_4);
$(\text{CF}_3)_2\text{CXY}$	-70 bis -80 (6F, CF_3), mindestens 4 unbekannte Verbindungen

Molares Verhältnis*:

1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (83%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3%); 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (4%);
1- $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{F}_4-4-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (13%); $(\text{CF}_3)_2\text{CXY}$ (5%)

* Die Summe aller C_6F_4 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

Eine weitere Probe von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (15 mg; 0,016 mmol) wurde in kaltem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (300 μL ; -40 °C) gelöst, mit dem Integrationsstandard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (5 μL) versetzt und das molare Verhältnis von 1,4- $(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ zu CH_3CN mit 1 zu 1,9 bestimmt.

Ausbeute: 151 mg; 0,165 mmol; 67%.

1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 2 CH₃CN

Raman-Spektrum (200 mW; 128 Scans; –40 °C), $\bar{\nu}$ (cm^{–1}):

136 (3), 181 (100), 253 (2), 277 (12), 290 (12), 347 (27), 356 (23), 386 (10), 408 (5), 442 (8), 490 (57), 509 (11), 520 (20), 766 (57), 784 (30), 918 (1), 1012 (2), 1080 (4), 1082 (19), 1280 (10), 1333 (2), 1388 (17), 1407 (30), 1617 (34), 1658 (4), 2253 (7), 2946 (10), 3005 (1).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CN bei –40 °C, δ (ppm):

–128,7 (m, ³*J*(F^{2,6}-¹²⁹Xe) = 85 Hz, 4F, *o*-C₆F₅);

–146,3 (t, ³*J*(F⁴-F^{3,5}) = 20 Hz, 2F, *p*-C₆F₅);

–156,6 (m, 4F, *m*-C₆F₅);

–142,4 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5 Hz, 4F, C₆F₄)

4.9.15.1 Thermische Stabilität von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 2 CH₃CN

DSC (8,9 mg): T_{Onset} bei 89 °C (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei 102 °C; T_{Onset} bei 141 °C (endotherm), T_{Maximum} bei 146 °C; T_{Onset} bei 173 °C (schwach exotherm), T_{Maximum} bei 174 °C; T_{Onset} bei 219 °C (endotherm), T_{Maximum} bei 258 °C.

In einem FEP-Inliner wurde 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 2 CH₃CN (8,3 mg; 0,0091 mmol) zwei Wochen lang bei 20 °C gelagert und zersetzte sich dabei vollständig. Der resultierende weiße Feststoff bestand aus 1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄ und löste sich in *n*-Pentan, jedoch deutlich besser in CH₂Cl₂.

1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄

DSC (3,0 mg): T_{Onset} bei 141 °C (endotherm, Schmelzvorgang), T_{Maximum} bei 146 °C; T_{Onset} bei 181 °C (schwach exotherm), T_{Maximum} bei 187 °C; T_{Onset} bei 250 °C (endotherm, Siedevorgang), T_{Maximum} bei 288 °C.

Eine andere Probe wurde in einem abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen bis auf 300 °C erwärmt. Bei 140 °C wurde visuell ein Schmelzvorgang und bei 180 °C Gasentwicklung mit einhergehender Verfärbung nach dunkelrot beobachtet. Um das Verdampfen der Flüssigkeit zu überprüfen, wurde das Schmelzpunktröhrchen bei über 280 °C aufgebrochen. Nach wenigen Minuten blieb nur wenig schwarzer Rückstand zurück.

Raman-Spektrum (250 mW; 512 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

147 (4), 156 (3), 253 (5), 274 (11), 280 (10), 313 (12), 330 (5), 379 (55), 394 (37), 402 (43), 440 (53), 476 (21), 506 (70), 571 (100), 636 (4), 662 (5), 715 (3), 769 (2), 779 (3), 828 (11), 950 (5), 1014 (4), 1150 (4), 1158 (3), 1227 (25), 1237 (18), 1412 (56), 1471 (6), 1656 (70), 1769 (48).

IR-Spektrum (32 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

638 (vw), 667 (vw), 713 (vw), 755 (vw), 772 (vw), 793 (vw), 895 (vw), 984 (s), 996 (s), 1007 (s), 1123 (m), 1149 (m), 1261 (vw), 1314 (m), 1335 (s), 1494 (s), 1520 (vs), 1682 (w), 1767 (s).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in *n*-C₅H₁₂ bei 24 °C, δ (ppm):

-152,7 (m, 4F, *o*-C₆F₅);
-156,8 (t, ³*J*(F⁴-F^{3,5}) = 21 Hz, 2F, *p*-C₆F₅);
-162,2 (m, 4F, *m*-C₆F₅);
-135,2 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, 4F, C₆F₄)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₂Cl₂ bei 24 °C, δ (ppm):

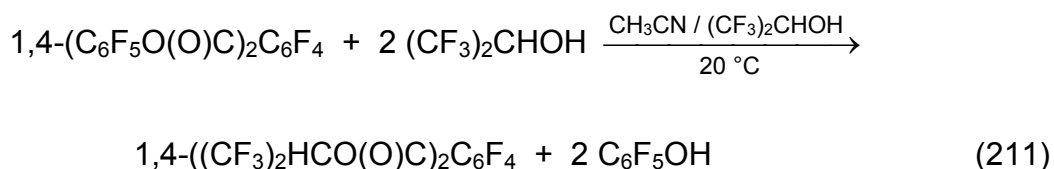
-152,4 (m, 4F, *o*-C₆F₅);
-156,8 (t, ³*J*(F⁴-F^{3,5}) = 21 Hz, 2F, *p*-C₆F₅);
-162,2 (m, 4F, *m*-C₆F₅);
-135,1 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, 4F, C₆F₄)

¹³C- und ¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz) in CH₂Cl₂ bei 24 °C, δ (ppm):

145,9 (dm, ¹*J*(C²-F², C⁶-F⁶) = 266 Hz, C₆F₅, C^{2,6});
140,8 (dt, ¹*J*(C⁴-F⁴) = 255 Hz, ²*J*(C⁴-F^{3,5}) = 14 Hz, ³*J*(C⁴-F^{2,6}) = 4 Hz, C₆F₅, C⁴);

- 138,5 (dm, $^1J(\text{C}^3\text{-F}^3, \text{C}^5\text{-F}^5) = 252 \text{ Hz}$, C_6F_5 , $\text{C}^{3,5}$);
 114,0 (m, C_6F_5 , C^1);
 155,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, CO_2);
 141,4 (dm, $^1J(\text{C}^{2'}\text{-F}^{2'}, \text{C}^{3'}\text{-F}^{3'}, \text{C}^{5'}\text{-F}^{5'}, \text{C}^{6'}\text{-F}^{6'}) = 253 \text{ Hz}$, C_6F_4 , $\text{C}^{2',3',5',6'}$);
 124,4 (m, C_6F_4 , $\text{C}^{1',4'}$)

4.9.15.1.1 Umesterung von 1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ beim Lösen in CH_3CN / $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$



In einem FEP-Inliner wurde 1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ (5,0 mg; 0,0088 mmol) in einem kalten (-40°C) Gemisch aus CH_3CN (150 μL) und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (150 μL) suspendiert. Die Probe wurde bei 20°C gelöst und nach 30 min NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CN} / (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (1:1) bei 24°C , $\delta(\text{ppm})$:

1,4-((CF_3) $_2\text{HCO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ $-72,1$ (d, $^3J(\text{F-H}) = 7 \text{ Hz}$, 12F, CF_3); $-135,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$, 4F, C_6F_4);

$\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ $-163,2$ (m, 2F, *o*- C_6F_5); $-166,4$ (m, 2F, *m*- C_6F_5); $-173,4$ (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{2,6}) = 7 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5)

Molares Verhältnis:

1,4-((CF_3) $_2\text{HCO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ (100%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (193%)

Die Lösung wurde anschließend im Feinvakuum (30 min; 20°C ; $4 \cdot 10^{-2} \text{ hPa}$) eingengt, der Feststoff getrocknet und in *n*-Pentan (300 μL) suspendiert. Neben 1,4-((CF_3) $_2\text{HCO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ (100%) wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum noch wenig (7%) $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ ($\delta = -76,7 \text{ ppm}$) detektiert. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und der Feststoff erneut in *n*-Pentan (300 μL) suspendiert. Die Mutterlauge enthielt nur noch

1,4-((CF₃)₂HCO(O)C)₂C₆F₄. Diese Lösung wurde auf ein KBr-Fenster getropft und *n*-Pentan abgedampft. Vom Rückstand wurde ein IR-Spektrum aufgenommen.

Zu einer Lösung von 1,4-((CF₃)₂HCO(O)C)₂C₆F₄ in CH₃CN wurde 1,4-(HO(O)C)₂C₆F₄ (δ = –138,9 ppm) zudosiert und gelöst. Laut ¹⁹F-NMR-Spektrum kann die Bildung von Tetrafluorterephthalsäure bei der Reaktion von 1,4-(C₆F₅O(O)C)₂C₆F₄ mit (CF₃)₂CHOH ausgeschlossen werden.

1,4-((CF₃)₂HCO(O)C)₂C₆F₄

IR-Spektrum (32 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm^{–1}):

690 (m), 750 (w), 760 (vw, sh), 799 (vw, br), 859 (w), 906 (m), 930 (s), 995 (s), 1072 (s), 1108 (vs), 1157 (m), 1205 (vs), 1247 (m, sh), 1260 (s), 1282 (s), 1364 (m), 1380 (m), 1487 (s), 1511 (w), 1774 (vs).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in *n*-C₅H₁₂ bei 24 °C, δ (ppm):

–73,8 (d, ³*J*(F-H) = 6 Hz, ¹*J*(F-¹³C) = 282 Hz, 12F, CF₃);

–135,6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, 4F, C₆F₄)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CN bei 24 °C, δ (ppm):

–72,2 (d, ³*J*(F-H) = 6 Hz, 12F, CF₃);

–135,6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, 4F, C₆F₄)

4.9.15.2 Thermische Stabilität von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ in CH₃CN

Die Stabilität einer Lösung von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ (0,62 mg; 0,00074 mmol) in CH₃CN (500 μ L; –20 °C) wurde in einem FEP-Inliner ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 4 h bei –20 °C konnte noch kein Zerfall beobachtet werden. Nach Erhöhung der Temperatur auf –10 °C bildeten sich nach 4 h Spuren an C₆F₅H. Anschließend wurde auf 20 °C aufgewärmt und nach weiteren 5,5 h war 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ dann vollständig zerfallen.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) nach Zerfall in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

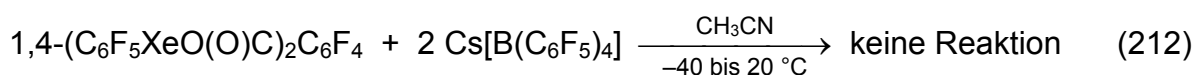
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$-139,3$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-154,7$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-162,4$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$	$-152,0$ (mü, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); $-156,8$ (tü, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); $-161,8$ (mü, 4F, <i>m</i> - C_6F_5); $-135,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, 4F, C_6F_4);
$1-\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_4-4-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	$-152,2$ (mü, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-157,0$ (tü, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-161,9$ (mü, 2F, <i>m</i> - C_6F_5); $-135,8$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$, C_6F_4); $-138,1$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$, C_6F_4);
$1,4-(\text{HO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$	$-138,9$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, 4F, C_6F_4);
$[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$	$-145,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, 4F, C_6F_4);

Molares Verhältnis nach 5,5 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}^*$:

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (79%); $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (24%); $1-\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_4-4-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (43%); $1,4-(\text{HO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (30%); $[1,4-(\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2-}$ (3%)

* Die Summe aller C_6F_4 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

4.9.15.3 Versuch der Metathese bei $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ mit $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$



In einen FEP-Inliner wurde zu einer Suspension von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (16,0 mg; 0,0192 mmol) in CH_3CN (300 μL ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$) eine Lösung von $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (30,9 mg; 0,0381 mmol) in CH_3CN (200 μL ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$) zugegeben. Die Suspension wurde gut durchmischt. Nach 1 h konnte keine Metathesereaktion festgestellt werden. Der Ansatz wurde auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt und nach 5 min NMR-spektroskopisch erneut der Umsatz geprüft. Es hatte sich ein großer Teil von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (77%) gelöst, aber es konnte keine Reaktion mit $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (198%) beobachtet werden. Nach 18 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ enthielt die Suspension noch wenig (8%) und nach 2 d die resultierende Lösung kein $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ mehr.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

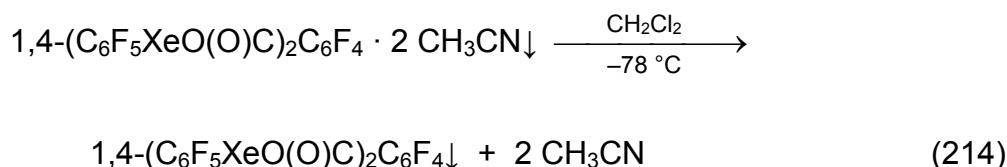
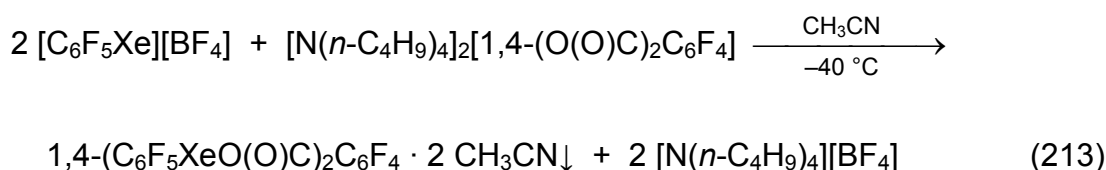
$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	–132,2 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 37$ Hz, 8F, <i>o</i> - C_6F_5); –162,4 (tü, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 20$ Hz, 4F, <i>p</i> - C_6F_5); –166,8 (m, 8F, <i>m</i> - C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	–139,1 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); –154,7 (t, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 20$ Hz, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); –162,6 (mü, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	–152,2 (mü, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); –156,8 (tü, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21$ Hz, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); –162,0 (mü, 4F, <i>m</i> - C_6F_5); –135,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, 4F, C_6F_4);
1- $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_4$ -4- $\text{C}(\text{O})\text{OH}$	–152,3 (mü, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); –157,0 (tü, $^3J(\text{F}^4\text{-F}^{3,5}) = 21$ Hz, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); –162,3 (mü, 2F, <i>m</i> - C_6F_5); –135,9 (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$, C_6F_4); –138,0 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$, C_6F_4);
1,4-($\text{HO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$	–138,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, 4F, C_6F_4);

Molares Verhältnis nach 2 d bei 20 °C*:

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (200%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (6%); 1,4-($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ (83%);
1- $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_4$ -4- $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (12%); 1,4-($\text{HO}(\text{O})\text{C}$) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ (5%)

* Die Summe aller C_6F_4 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

4.9.16 Synthese von Bis(pentafluorphenylxenon(II))tetrafluorterephthalat



In einem FEP-Inliner wurde eine Lösung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (21,9 mg; 0,0569 mmol) in CH_3CN (300 μL) mit $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ (18,7 mg; 0,0258 mmol) in kaltem CH_3CN (200 μL) bei –40 °C gut durchmischt und umgesetzt. Nach 105 min wurde die Mutterlauge vom weißen Niederschlag getrennt und der Feststoff dreimal

mit kaltem CH₃CN (jeweils 500 µL; –40 °C) gewaschen. NMR-spektroskopisch wurde in der letzten Mutterlauge weder [N(*n*-C₄H₉)₄]⁺ noch [BF₄][–] detektiert. Der Feststoff wurde auf –78 °C gekühlt und viermal mit CH₂Cl₂ (jeweils 500 µL) gewaschen, kalt (–78 °C) zentrifugiert, und die Mutterlaugen abgetrennt. In der vierten Mutterlauge wurde ¹H-NMR-spektroskopisch noch CH₃CN nachgewiesen. Nachdem weitere dreimal mit kaltem CH₂Cl₂ (jeweils 500 µL; –78 °C) gewaschen worden war, enthielt die letzte Mutterlauge kein CH₃CN mehr. Der weiße Feststoff wurde im Feinvakuum (10 min; –78 bis –50 °C; 10^{–1} hPa; 3 h; 0 °C; 4·10^{–2} hPa) getrocknet. Raman-spektroskopisch konnte weder CH₃CN noch CH₂Cl₂ detektiert werden. 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ wurde unzersetzt isoliert. Generell wurde 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ bis zur Verwendung kalt (–70 °C) in einer Glasfalle unter Argon gelagert.

Das Produkt 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ löst sich deutlich besser in (CF₃)₂CHOH (Schmp.: –4 °C) als in CH₃CN, zeigt aber schon nach 20 min bei 0 °C einen Zerfall zu C₆F₅H (3%). Auch in kaltem CF₃CH₂OH (–40 °C) setzt sich 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ bereits nach 20 min signifikant zu C₆F₅H (20%) um. Gemische aus (CF₃)₂CHOH und CH₃CN (2:1, Schmp.: –83 °C; 1:1, Schmp.: –86 °C; 1:2, Schmp.: –67 °C) liefern sowohl eine ausreichende Löslichkeit von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ als auch hinreichende Stabilität bei tiefen Temperaturen (–30 °C) für die ¹⁹F-, ¹³C- und ¹²⁹Xe-NMR-spektroskopische Charakterisierung. Dabei steigt die Löslichkeit mit zunehmendem (CF₃)₂CHOH Anteil im Lösemittelgemisch.

Ausbeute: 10,0 mg; 0,0120 mmol; 47%.

1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄

Raman-Spektrum (250 mW; 256 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm^{–1}):

138 (2), 180 (100), 226 (2), 278 (11), 292 (5), 347 (29), 383 (5), 410 (6), 440 (5), 488 (50), 503 (6), 606 (1), 720 (3), 732 (9), 764 (29), 782 (30), 1017 (1), 1071 (2), 1083 (9), 1284 (7), 1336 (2), 1371 (2), 1387 (11), 1409 (14), 1625 (15), 1641 (7).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in (CF₃)₂CHOH / CH₃CN (1:1) bei –30 °C, δ(ppm):

–127,9 (m, ³J(F^{2,6}-¹²⁹Xe) = 81 Hz, 4F, *o*-C₆F₅);

–145,1 (t, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 19 Hz, 2F, *p*-C₆F₅);

–155,8 (m, 4F, *m*-C₆F₅);

–141,3 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5 Hz, 4F, C₆F₄)

¹³C- und ¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz) in (CF₃)₂CHOH / CH₃CN (1:1) bei –30 °C, δ (ppm):

166,0 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4 Hz, CO₂);

145,4 (dm, ¹J(C⁴-F⁴) = 260 Hz, C⁴);

144,0 (dm, ¹J(C²-F², C⁶-F⁶) = 252 Hz, C^{2,6});

139,0 (dm, ¹J(C³-F³, C⁵-F⁵) = 258 Hz, C^{3,5});

89,2 (m, ¹J(C¹-¹²⁹Xe) = 168 Hz, C¹);

144,9 (dm, ¹J(C^{2'}-F^{2'}, C^{3'}-F^{3'}, C^{5'}-F^{5'}, C^{6'}-F^{6'}) = 252 Hz, C₆F₄, C^{2',3',5',6'});

125,8 (m, C₆F₄, C^{1',4'})

¹²⁹Xe-NMR (83,02 MHz) in (CF₃)₂CHOH / CH₃CN (1:1) bei –30 °C, δ (ppm):

–3857 (t, ³J(Xe-F^{2,6}) = 81 Hz)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in (CF₃)₂CHOH / CH₃CN (2:1) bei –20 °C, δ (ppm):

–127,5 (m, ¹J(F²-C², F⁶-C⁶) = 252 Hz, ³J(F^{2,6}-¹²⁹Xe) = 80 Hz, 4F, *o*-C₆F₅);

–144,6 (tt, ³J(F⁴-F^{3,5}) = 19 Hz, ⁴J(F⁴-F^{2,6}) = 4 Hz, ¹J(F⁴-C⁴) = 260 Hz, 2F, *p*-C₆F₅);

–155,4 (m, ¹J(F³-C³, F⁵-C⁵) = 259 Hz, 4F, *m*-C₆F₅);

–140,9 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5 Hz, ¹J(F^{2'}-C^{2'}, F^{3'}-C^{3'}, F^{5'}-C^{5'}, F^{6'}-C^{6'}) = 252 Hz, 4F, C₆F₄)

4.9.16.1 Thermische Stabilität von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄

DSC (5,0 mg)*: T_{Onset} bei 118 °C (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei 133 °C;
T_{Onset} bei 145 °C (endotherm), T_{Maximum} bei 146 °C; T_{Onset} bei
187 °C (schwach endotherm), T_{Maximum} bei 187 °C.

* Die Probe wurde bis auf 250 °C aufgeheizt.

In einem FEP-Inliner wurde 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ (10,0 mg; 0,0120 mmol) bei 20 °C in einer Glovebox gelagert und die Stabilität Raman-spektroskopisch nach 1 d, 6 d und 10 d kontrolliert. Nach 1 d blieb die Intensität der Streckschwingung ν (Xe–C) (180 cm^{–1}) im Raman-Spektrum unverändert. Nach 6 d wurde eine kleine Abnahme

der Intensität von $\nu(\text{Xe}-\text{C})$ beobachtet. Nach 10 d war $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ zum größten Teil zerfallen. Anschließend wurde der weiße Feststoff in $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (400 μL) bei 20 °C gelöst und nach 5 min $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (37%), $1-\text{C}_6\text{F}_5\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_4-4-\text{C}(\text{O})\text{OX}$ (44%), $1,4-((\text{CF}_3)_2\text{HCO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (19%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (12%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}$ (12%) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (22%) ^{19}F -NMR-spektroskopisch (0 °C) nachgewiesen*. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde weder CH_3CN noch CH_2Cl_2 beobachtet.

* Die Summe aller C_6F_4 -Verbindungen wurde 100 Mol-% gesetzt.

4.9.16.2 Thermische Stabilität von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Die Stabilität einer Lösung von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (16 mg; 0,019 mmol) wurde in kaltem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (500 μL ; -40 °C; FEP-Inliner) ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 20 min wurde bereits die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (20%) nachgewiesen.

4.9.16.3 Thermische Stabilität von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$

Die Stabilität einer Lösung von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (4,3 mg; 0,0052 mmol) wurde in kaltem $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (300 μL ; 0 °C; FEP-Inliner) ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrolliert. Schon nach 20 min hatte sich $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (6%) gebildet.

4.9.16.4 Thermische Stabilität von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ in $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ / CH_3CN (1:1)

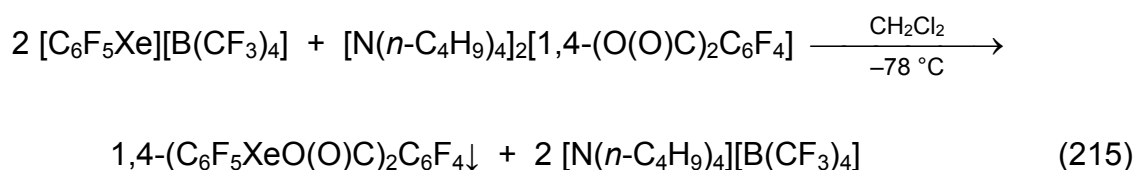
Die Stabilität einer Lösung von $1,4-(\text{C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{C})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (25 mg; 0,030 mmol) in einem kalten (-30 °C) Gemisch aus $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (150 μL) und CH_3CN (150 μL) wurde in einem FEP-Inliner ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach 21 h wurde die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3%) gefunden.

4.9.16.5 Charakterisierung von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 4 (CF₃)₂CHOH durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Nachdem die Kristallisation aus CH₃CN nicht zum Erfolg geführt hatte, wurde ein Gemisch aus (CF₃)₂CHOH und CH₃CN eingesetzt. Dazu wurde in einem FEP-Inliner 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ (30 mg; 0,036 mmol) in einem kalten (–40 °C) Gemisch aus (CF₃)₂CHOH (200 µL) und CH₃CN (100 µL) gelöst und die Reinheit ¹⁹F-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach Kühlen (–70 °C) entstand eine Suspension. Die Probe wurde für die langsame Re-Kristallisation bei ca. –70 °C in einer Glasschutzfalle unter Argon gelagert. Nach einem Monat hatte sich aus dem Niederschlag eine Vielzahl kleiner klarer Einkristalle (Dimension: 1 bis 2 mm) gebildet. Die Kristallisation wurde mehrfach reproduziert. Bereits nach zwei Wochen konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Bei zu langer Lagerung (z. B. drei Monaten) wurden die Kristalle undurchsichtig. Versuche der Kristallzucht durch langsames Abkühlen einer Lösung von –20 °C bis –78 °C waren nicht erfolgreich.

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 5 zusammengefasst.

4.9.17 Alternative Synthese von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ in CH₂Cl₂

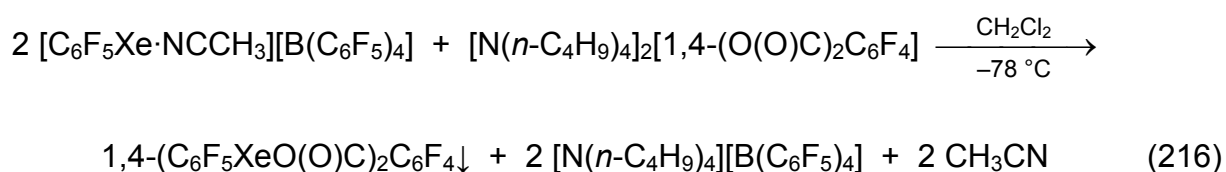


In einem FEP-Inliner wurde [N(*n*-C₄H₉)₄]₂[1,4-(O(O)C)₂C₆F₄] (9,71 mg; 0,0135 mmol) in kaltem CH₂Cl₂ (300 µL; –78 °C) gelöst und zu einer Suspension von [C₆F₅Xe][B(CF₃)₄] (16,6 mg; 0,0284 mmol) in kaltem CH₂Cl₂ (300 µL; –78 °C) gegeben. Der Ansatz wurde gut durchmischt. Nach 45 min wurde die Suspension kalt (–78 °C) zentrifugiert und die Mutterlauge abgetrennt. Der Feststoff wurde mehrmals mit kaltem CH₂Cl₂ (jeweils 500 µL; insges. 4,5 mL; –40 °C) gewaschen. Die letzte Mutterlauge enthielt immer noch kleine Mengen an [C₆F₅Xe]⁺ und [B(CF₃)₄][–]. Da [C₆F₅Xe][B(CF₃)₄] eine bessere Löslichkeit in PFB aufweist, wurde der

Feststoff noch viermal mit kaltem PFB (insges. 1,4 mL; $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewaschen. Dennoch konnten in der letzten Mutterlauge noch Spuren an $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ und $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ detektiert werden. Weil $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_2Cl_2 und PFB unlöslich ist, besteht Anlass zur Annahme, dass im Feststoff eingeschlossenes $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ mit CH_2Cl_2 und PFB nicht effektiv entfernt werden konnte. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der PFB-Mutterlaugen zeigte zudem noch $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+$. Der Feststoff wurde anschließend viermal mit kaltem CH_3CN (insges. 1,0 mL; $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewaschen, kalt ($-29\text{ }^{\circ}\text{C}$) zentrifugiert und die letzte Mutterlauge NMR-spektroskopisch kontrolliert. Neben wenig PFB wurde nur $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ nachgewiesen. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Feststoff viermal mit kaltem CH_2Cl_2 (jeweils 500 μL ; $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewaschen, um CH_3CN zu entfernen. Die letzte Mutterlauge enthielt kein CH_3CN mehr. Der Feststoff wurde im Feinvakuum (1,5 h; -55 bis $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $4\cdot 10^{-2}$ hPa; +1,5 h; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $4\cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet. Raman-spektroskopisch war das Produkt frei von Lösemittel.

Die Reinheit des Produktes $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ wurde anschließend durch Lösen in einem Gemisch aus $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (200 μL) und CH_3CN (200 μL) NMR-spektroskopisch bestätigt.

Außerdem wurde die Reaktion von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ analog mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in CH_2Cl_2 bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt:

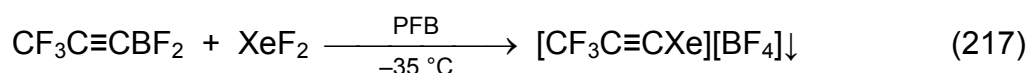


Bei der Aufarbeitung musste der resultierende Niederschlag auch mit CH_3CN gewaschen werden, um Reste von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vollständig entfernen zu können. Nach anschließendem Waschen mit CH_2Cl_2 und Trocknen des weißen Feststoffes im Vakuum konnte das Produkt $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ lösemittelfrei isoliert werden.

4.10 Trifluorpropinylxenon(II)-Chemie

4.10.1 Synthese von Trifluorpropinylxenonium(II)tetrafluoroborat

Trifluorpropinylxenonium(II)tetrafluoroborat wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[102]



Zu einer Lösung von $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_2$ (1,3 mmol) in kaltem PFB (8 mL; $-35\text{ }^\circ\text{C}$) in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) wurden unter kräftigem Rühren XeF_2 -Kristalle (352 mg; 2,08 mmol) hinzugegeben. Es entstand sofort eine feine weiße Suspension. Nach 1 h wurde der Feststoff ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) absitzen gelassen. Die Mutterlauge wurde anschließend durch Überdrucktechnik (an der Spitze verengter FEP Schlauch ($\varnothing_i = 0,7\text{ mm}$)) abgetrennt und der zurückgebliebene weiße Feststoff im Vakuum (60 min; -35 bis $-25\text{ }^\circ\text{C}$; +15 min; $20\text{ }^\circ\text{C}$; $4\cdot 10^{-2}\text{ hPa}$) getrocknet. Das Produkt $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ wurde kalt ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) gelagert. Bei Bedarf wurde der Feststoff in kaltem PFB ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) suspendiert und eine Portion als Suspension in eine Reaktionsfalle überführt, die Mutterlauge abgetrennt, der Feststoff im Feinvakuum getrocknet und ausgewogen. Eine Probe des trockenen Festsstoffes $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ wurde zur Absicherung der thermischen Stabilität zwei Tage bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Glovebox gelagert, anschließend in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Das molare Verhältnis von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ zu $[\text{BF}_4]^-$ betrug 96 zu 100. Es wurde keine andere CF_3 -Verbindung detektiert.

Ausbeute: 233 mg; 0,749 mmol; 58%.

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$

DSC (0,9 mg): T_{Onset} bei $64\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei $75\text{ }^\circ\text{C}$.

Raman-Spektrum (250 mW; 256 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

106 (100), 242 (91), 258 (59), 353 (16), 359 (19), 450 (40), 607 (24), 666 (54),
861 (31), 946 (9), 2252 (80).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in CH₃CH₂CN bei -80 °C, δ (ppm):

-52,4 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5 Hz, $^1J(F^3-C^3)$ = 262 Hz, $^2J(F^3-C^2)$ = 56 Hz, 3F, CF₃);

-148,9 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 375 Hz, 4F, BF₄)

(Lit. ¹⁹F-NMR in aHF bei -20 °C, δ (ppm): -52,5; -147,7)^[102]

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in CH₃CH₂CN bei -80 °C, δ (ppm):

-0,6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6 Hz)

¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz) in CH₃CH₂CN bei -80 °C, δ (ppm):

113,7 (s, C³);

76,7 (s, $^2J(C^2-^{129}Xe)$ = 86 Hz, C²);

16,0 (s, $^1J(C^1-^{129}Xe)$ = 426 Hz, C¹)

(Lit. ¹³C-NMR in aHF bei -20 °C, δ (ppm): 112,8; 81,2; -5,2)^[102]

¹²⁹Xe-NMR (83,02 MHz) in CH₃CH₂CN bei -80 °C, δ (ppm):

-3472 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 39 Hz)

(Lit. ¹²⁹Xe-NMR in aHF bei -60 °C, δ (ppm): -3636; bei -30 °C, δ (ppm): -3645)^[102]

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 73% HF_(aq) bei -70 °C, δ (ppm):

-52,7 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, $^1J(F^3-C^3)$ = 262 Hz, $^2J(F^3-C^2)$ = 58 Hz, 3F, CF₃);

-147,5 (q, $^1J(F-^{11}B)$ = 5 Hz, 4F, BF₄)

(Lit. ¹⁹F-NMR in aHF bei -20 °C, δ (ppm): -52,5; -147,7)^[102]

¹²⁹Xe-NMR (83,02 MHz) in 73% HF_(aq) bei -70 °C, δ (ppm):

-3599 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 39 Hz)

(Lit. ¹²⁹Xe-NMR in aHF bei -60 °C, δ (ppm): -3636; bei -30 °C, δ (ppm): -3645)^[102]

4.10.1.1 Thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$

In einem FEP-Inliner wurde $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ (27,4 mg; 0,0882 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (350 μL ; -78°C) gelöst und bei -80°C ^{19}F -NMR-spektroskopisch nach 2 h, 7 h und 1 d untersucht. Beim Lösen entstanden immer Zersetzungsprodukte wie $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ und $(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$ neben mehreren unbekannten CF_3 -Verbindungen.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei -80°C , $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$	$-52,4$ (s, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 262 \text{ Hz}$, $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2) = 56 \text{ Hz}$, 3F, CF_3);
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$-49,3$ (s, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 258 \text{ Hz}$, $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2) = 49 \text{ Hz}$, 3F, CF_3);
$(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2^*$	$-51,3$ (s, 3F, CF_3);
CF_3X	-50 bis -70 (s, CF_3), mindestens 10 unbekannte Verbindungen;
$[\text{BF}_4]^-$	$-149,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 12 \text{ Hz}$, 4F)

* (Lit. ^{19}F -NMR, $\delta(\text{ppm})$: $-52,0$)^[179]

Molares Verhältnis nach 2 h:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (88%); $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (3%); $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$ (1%); CF_3X (8%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

Molares Verhältnis nach 7 h:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (86%); $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (5%); $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$ (1%); CF_3X (8%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

Molares Verhältnis nach 24 h:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (74%); $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (13%); $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$ (1%); CF_3X (12%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

4.10.1.2 Thermische Stabilität von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$

In einem FEP-Inliner wurde $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ (9,0 mg; 0,029 mmol) in kalter 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (500 μL ; -70°C) gelöst und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Bei -70°C und -40°C konnte nach 15 min kein Zerfall beobachtet werden.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ bei -40°C , $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$	$-52,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 262 \text{ Hz}$, $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2) = 58 \text{ Hz}$, 3F, CF_3);
$[\text{BF}_4]^-$	$-147,7$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 5 \text{ Hz}$, 4F)

Molares Verhältnis nach 15 min:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (100%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ $-52,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 262\text{ Hz}$, $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2) = 58\text{ Hz}$, 3F, CF_3);

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ $-50,4$ (d, $^4J(\text{F}^3-\text{H}^1) = 3\text{ Hz}$, 3F, CF_3);

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ $-69,6$ (d, $^3J(\text{F}^3-\text{H}^2) = 11\text{ Hz}$, 3F, CF_3); $-81,9$ (dd, $^2J(\text{F}^1-\text{F}^{1'}) = 7\text{ Hz}$, $^3J(\text{F}^1-\text{H}^2) = 7\text{ Hz}$, 1F, *trans*-CF); $-83,2$ (d, $^2J(\text{F}^{1'}-\text{F}^1) = 7\text{ Hz}$, 1F, *cis*-CF)

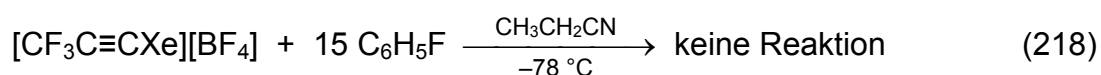
$[\text{BF}_4]^-$ $-147,8$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 5\text{ Hz}$, 4F)

Molares Verhältnis nach 20 min:

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ (91%); $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (< 1%); $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (< 1%); $[\text{BF}_4]^-$ (100%)

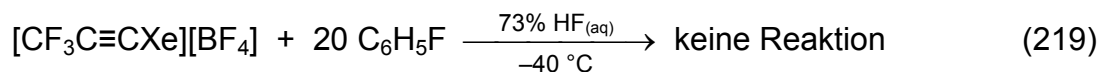
3,3,3-Trifluorpropin (Sdp.: $-48\text{ }^\circ\text{C}$) und 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen (Sdp.: $-21\text{ }^\circ\text{C}$) sind sehr flüchtige Verbindungen.

4.10.1.3 Versuch der Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$



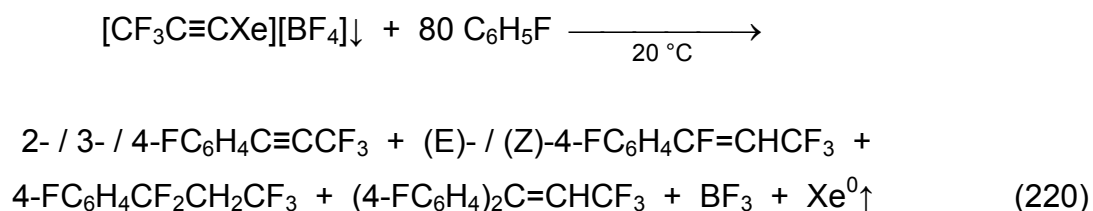
In einem FEP-Inliner wurde $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ (6,4 mg; 0,021 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (300 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (31,1 mg; 0,323 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (100 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) versetzt und die gelbe Lösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde keine Reaktion beobachtet. Nach 30 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ war $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ vollständig in $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ zerfallen ohne mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ reagiert zu haben.

4.10.1.4 Versuch der Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$



In einem FEP-Inliner wurde $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ (9,0 mg; 0,029 mmol) in kalter 73% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (500 μL ; $-40\text{ }^\circ\text{C}$) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (55,3 mg; 0,576 mmol) umgesetzt und die resultierende Emulsion ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 15 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde keine Reaktion beobachtet. Nach 5 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ war $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ zu 93% zu einer Vielzahl von CF_3 -Verbindungen zersetzt ohne mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ reagiert zu haben.

4.10.1.5 Umsetzung von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ohne Lösemittel



In einem FEP-Inliner wurde $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ (12,6 mg; 0,0405 mmol) in kaltem $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (300 μL ; 308 mg; 3,20 mmol; $-30\text{ }^\circ\text{C}$) suspendiert. Nach 50 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und nach 10 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum nur $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ detektiert. Erst nach 10 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Umsatz beobachtet. Nach 2,5 h hatte sich die Mutterlauge orange verfärbt und nach 18 h war die Reaktion vollständig. Es resultierte eine braune Lösung.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ bei $24\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$-113,2$ (tt, $^3J(\text{F}^1\text{-H}^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^1\text{-H}^{3,5}) = 6\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^1\text{-C}^1) = 245\text{ Hz}$, 1F);
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$	$-50,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4\text{ Hz}$, 3F, CF_3); $-113,5$ (mü, 1F, 2- FC_6H_4);
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CCF}_3$	$-50,4$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4\text{ Hz}$, 3F, CF_3); $-108,2$ (m, 1F, 3- FC_6H_4);

4-FC ₆ H ₄ C≡CCF ₃	–50,0 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4 Hz, 3F, CF ₃); –106,3 (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-H}^{3,5})$ = 8 Hz, $^4J(\text{F}^4\text{-H}^{2,6})$ = 5 Hz, 1F, 4-FC ₆ H ₄);
4-FC ₆ H ₄ CF=CHCF ₃ (E)	–55,6 (dd, $^3J(\text{F}^{3'}\text{-H}^{2'})$ = 8 Hz, $^4J(\text{F}^{3'}\text{-F}^{1'})$ = 12 Hz, 3F, CF ₃); –81,3 (dq, $^3J(\text{F}^{1'}\text{-H}^{2'})$ = 18 Hz, $^4J(\text{F}^{1'}\text{-F}^{3'})$ = 12 Hz, 1F, =CF ^{1'}); –107,6 (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-H}^{3,5})$ = 8 Hz, $^4J(\text{F}^4\text{-H}^{2,6})$ = 5 Hz, $^6J(\text{F}^4\text{-F}^{1'})$ = 3 Hz, 1F, 4-FC ₆ H ₄);
4-FC ₆ H ₄ CF=CHCF ₃ (Z)	–57,2 (dd, $^3J(\text{F}^{3'}\text{-H}^{2'})$ = 7 Hz, $^4J(\text{F}^{3'}\text{-F}^{1'})$ = 16 Hz, 3F, CF ₃); –102,3 (dq, $^3J(\text{F}^{1'}\text{-H}^{2'})$ = 33 Hz, $^4J(\text{F}^{1'}\text{-F}^{3'})$ = 16 Hz, 1F, =CF ^{1'}); –107,8 (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-H}^{3,5})$ = 8 Hz, $^4J(\text{F}^4\text{-H}^{2,6})$ = 5 Hz, 1F, 4-FC ₆ H ₄);
4-FC ₆ H ₄ CF ₂ CH ₂ CF ₃	–61,9 (tt, $^3J(\text{F}^{3'}\text{-H}^{2'})$ = 10 Hz, $^4J(\text{F}^{3'}\text{-F}^{1'})$ = 10 Hz, 3F, CF ₃); –93,2 (m, 2F, CF ₂); –110,1 (ttt, $^3J(\text{F}^4\text{-H}^{3,5})$ = 8 Hz, $^4J(\text{F}^4\text{-H}^{2,6})$ = 5 Hz, $^6J(\text{F}^4\text{-F}^{1'})$ = 3 Hz, 1F, 4-FC ₆ H ₄);
(4-FC ₆ H ₄) ₂ C=CHCF ₃	–55,7 (d, $^3J(\text{F}^{3'}\text{-H}^{2'})$ = 8 Hz, 3F, CF ₃); –111,6 (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-H}^{3,5})$ = 8 Hz, $^4J(\text{F}^4\text{-H}^{2,6})$ = 5 Hz, 1F, Z-4-FC ₆ H ₄); –112,5 (tt, $^3J(\text{F}^4\text{-H}^{3,5})$ = 9 Hz, $^4J(\text{F}^4\text{-H}^{2,6})$ = 5 Hz, 1F, E-4-FC ₆ H ₄);
BF ₃ (nach 2,5 h)	–134,4 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 690 Hz, 3F)
BF ₃ (nach 18 h)	–128,0 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 71 Hz, 3F)

Molares Verhältnis nach 1 h*:

2-FC₆H₄C≡CCF₃ (3%); 3-FC₆H₄C≡CCF₃ (5%); 4-FC₆H₄C≡CCF₃ (63%);

4-FC₆H₄CF=CHCF₃ (E) (24%); 4-FC₆H₄CF₂CH₂CF₃ (5%);

(4-FC₆H₄)₂C=CHCF₃ (Spuren)

Molares Verhältnis nach 2,5 h*:

2-FC₆H₄C≡CCF₃ (3%); 3-FC₆H₄C≡CCF₃ (6%); 4-FC₆H₄C≡CCF₃ (14%);

4-FC₆H₄CF=CHCF₃ (E) (48%); 4-FC₆H₄CF=CHCF₃ (Z) (2%);

4-FC₆H₄CF₂CH₂CF₃ (14%); (4-FC₆H₄)₂C=CHCF₃ (14%); BF₃ (22%)

Molares Verhältnis nach 18 h*:

2-FC₆H₄C≡CCF₃ (3%); 3-FC₆H₄C≡CCF₃ (7%); 4-FC₆H₄C≡CCF₃ (5%);

4-FC₆H₄CF=CHCF₃ (E) (8%); 4-FC₆H₄CF=CHCF₃ (Z) (25%);

4-FC₆H₄CF₂CH₂CF₃ (39%); (4-FC₆H₄)₂C=CHCF₃ (14%); BF₃ (28%)

* Die Summe aller 2-/3-/4-FC₆H₄-Verbindungen wurde 100% gesetzt.

¹H-NMR (300,13 MHz) in C₆H₅F bei 24 °C, δ (ppm)*:

C₆H₅F 7,2-7,0 (m, 5H);

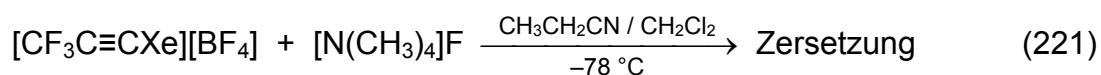
4-FC ₆ H ₄ CF=CHCF ₃ (E)	5,6 (qd, $^3J(\text{H}^{2'}-\text{F}^{3'}) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{2'}-\text{F}^{1'}) = 18 \text{ Hz}$, 1H, =CH ^{2'});
(4-FC ₆ H ₄) ₂ C=CHCF ₃	6,0 (q, $^3J(\text{H}^{2'}-\text{F}^{3'}) = 8 \text{ Hz}$, 1H, =CH ^{2'});
4-FC ₆ H ₄ CF ₂ CH ₂ CF ₃	2,8 (qt, $^3J(\text{H}^{2'}-\text{F}^{3'}) = 10 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{2'}-\text{F}^{1'}) = 14 \text{ Hz}$, 2H, CH ^{2'})

* Die 2-/3-/4-FC₆H₄-Resonanzen waren vom Lösemittel C₆H₅F überlagert.

¹¹B-NMR (96,29 MHz) in C₆H₅F bei 24 °C, δ(ppm):

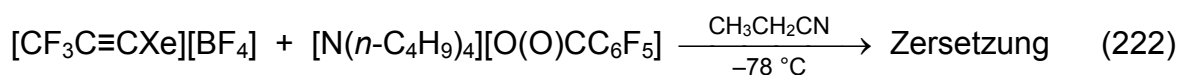
BF₃ 8,8 (s, Δv_{1/2} = 19 Hz)

4.10.1.6 Versuch der Synthese von CF₃C≡CXeF



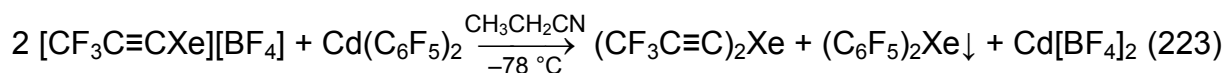
In einem FEP-Inliner wurde zu [CF₃C≡CXe][BF₄] (7,8 mg; 0,025 mmol) in kaltem CH₃CH₂CN (100 μL; −78 °C) eine Lösung von [N(CH₃)₄]F (8,3 mg; 0,089 mmol) in kaltem CH₂Cl₂ (300 μL; −78 °C) zugesetzt und die resultierende braune Suspension ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 10 min bei −78 °C war [CF₃C≡CXe]⁺ vollständig in eine Vielzahl unbekannter CF₃-Verbindungen (−45 bis −75 ppm) zerfallen.

4.10.1.7 Versuch der Synthese von CF₃C≡CXeO(O)CC₆F₅



Eine Lösung von [N(*n*-C₄H₉)₄][O(O)CC₆F₅] (13,8 mg; 0,0305 mmol) in kaltem CH₃CH₂CN (500 μL; −78 °C) wurde in einen FEP-Inliner mit kaltem [CF₃C≡CXe][BF₄] (9,3 mg; 0,030 mmol; −78 °C) gegeben und die resultierende gelbe Lösung ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 30 min bei −78 °C war [CF₃C≡CXe]⁺ vollständig in eine Vielzahl unbekannter CF₃-Verbindungen (−47 bis −67 ppm) zerfallen. Auch wurden mehr als 6 unbekannte C₆F₅-Verbindungen beobachtet.

4.10.2 Synthese von Bis(trifluorpropinyl)xenon(II)



In einem FEP-Inliner wurde $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (24,7 mg; 0,0554 mmol) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (400 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) gelöst und zu kaltem $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ (34,4 mg; 0,111 mmol; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) in einem FEP-Inliner gegeben. Es wurde gut geschüttelt und die gelbe Suspension nach 80 min NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 16 h war die Suspension orange-farben. Eine Aufarbeitung und Isolierung von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ war aufgrund der Instabilität nicht möglich. Zu den Hauptzersetzungsprodukten gehören $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$ und fünf unbekannte CF_3 -Verbindungen. Das Koprodukt $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ war bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ sehr schlecht löslich und war deshalb fast quantitativ ausgefallen. Bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen blieb $\text{Cd}[\text{BF}_4]_2$ in Lösung.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$	$-49,3$ (sü, $\Delta\nu_{1/2} = 3\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 257\text{ Hz}$, $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2) = 51\text{ Hz}$, 6F, CF_3);
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$-49,2$ (sü, $\Delta\nu_{1/2} = 5\text{ Hz}$, 3F, CF_3);
$(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2$	$-51,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6\text{ Hz}$, 6F, CF_3);
CF_3X	-47 bis -67 (s, CF_3), mindestens 5 unbekannte Verbindungen;
$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5^*$	$-51,1$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6\text{ Hz}$, 3F, CF_3); $-134,7$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-146,9$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 19\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-160,6$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$	$-132,1$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 43\text{ Hz}$, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); $-153,8$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); $-160,6$ (m, 4F, <i>m</i> - C_6F_5);
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$-139,6$ (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5); $-154,8$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5); $-162,6$ (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5);
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	$-138,6$ (m, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); $-150,8$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); $-161,5$ (mü, 4F, <i>m</i> - C_6F_5);
$\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	$-113,0$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{111/113}\text{Cd}) = 138\text{ Hz}$, 4F, <i>o</i> - C_6F_5); $-157,1$ (t, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, 2F, <i>p</i> - C_6F_5); $-161,5$ (mü, 4F, <i>m</i> - C_6F_5);
$[\text{BF}_4]^-$	$-151,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6\text{ Hz}$, 4F)

* (Lit. ^{19}F -NMR in CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$: $-52,2$; $-135,3$; $-149,1$; $-162,5$)^[180]

Molares Verhältnis in der Mutterlauge nach 80 min*:

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$ (1%); $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ (3%, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ ist schwerlöslich); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1%); $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (1%); $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (19%); $[\text{BF}_4]^-$ (106%)

Integralverhältnis der CF_3 -Verbindungen in der Mutterlauge nach 80 min:

$(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ (67%); alle anderen CF_3 -Verbindungen (33%)

Molares Verhältnis (in der Mutterlauge) nach 16 h*:

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$ (4%); $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ (2%); $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3%); $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (1%); $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (9%); $[\text{BF}_4]^-$ (116%)

Integralverhältnis der CF_3 -Verbindungen in der Mutterlauge nach 16 h:

$(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ (39%); alle anderen CF_3 -Verbindungen (61%)

* Die Summe aller CF_3 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

$(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

−49,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3\text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^3-\text{C}^3) = 257\text{ Hz}$, $^2J(\text{F}^3-\text{C}^2) = 51\text{ Hz}$, 6F, CF_3)

^{13}C - und $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

114,2 (q, $^1J(\text{C}^3-\text{F}^3) = 257\text{ Hz}$, C^3);

81,7 (s, $^1J(\text{C}^1-^{129}\text{Xe}) = 505\text{ Hz}$, C^1);

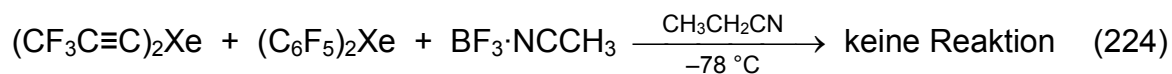
70,7 (q, $^2J(\text{C}^2-\text{F}^3) = 51\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^2-^{129}\text{Xe}) = 50\text{ Hz}$, C^2)

^{129}Xe -NMR (83,02 MHz) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

−3802 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 50\text{ Hz}$)

In einem anderen Experiment wurde bei der Reaktion von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit einem Überschuss an $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ neben den oben detektierten Verbindungen auch die Bildung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ beobachtet.

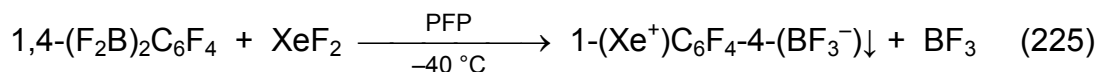
4.10.2.1 Versuch der Umsetzung von $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$



In einem FEP-Inliner mit $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ (0,032 mmol, gelöst) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ (suspendiert) in kaltem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (450 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) wurde festes $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ (5,4 mg; 0,051 mmol) zugesetzt. Die resultierende Lösung wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 20 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hatten sich weder $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ und $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBF}_3]^-$ noch $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ gebildet.

4.11 1,4-Tetrafluorphenylenxenon(II)-Verbindungen

4.11.1 Synthese von Tetrafluorphenylen-1-xenonium(II)-4-trifluoroborat



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) wurden zu einer Reaktionslösung von $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ (0,80 mmol) in PFP (15 mL) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter kräftigem Rühren XeF_2 -Kristalle (121 mg; 0,715 mmol) hinzugegeben. Danach fiel ein hellbrauner Niederschlag aus. Nach 70 min wurde die Suspension kalt ($0\text{ }^\circ\text{C}$) zentrifugiert und die Mutterlauge getrennt. Sie enthielt neben unumgesetzten $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ auch das Fluoradditionsprodukt 1,4-Bis(difluorboryl)-2,3,3,5,6,6-hexafluorocyclohexa-1,4-dien, $1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_6$.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in PFP bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ $-73,6$ (brü, $\Delta\nu_{1/2} = 401\text{ Hz}$, 4F, BF_2); $-128,9$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4\text{ Hz}$, 4F, $\text{F}^{2,3,5,6}$)

$1,4-(\text{F}_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_6$ $-73,6$ (brü, $\Delta\nu_{1/2} = 401\text{ Hz}$, 4F, BF_2); $-97,6$ (m, 2F, $\text{F}^{2,5}$); $-98,3$ (mü, 2F, $\text{F}_a^{3,6}$); $-98,4$ (m, 2F, $\text{F}_b^{3,6}$)

Molares Verhältnis:

1,4-(F₂B)₂C₆F₄ (32%); 1,4-(F₂B)₂C₆F₆ (68%)

Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (40 min; 0 °C) und der beige-farbene Feststoff (120 mg) im Feinvakuum ($7 \cdot 10^{-2}$ hPa) aufgewärmt (10 min; 20 °C). Der Feststoff wurde mehrfach mit kalter (0 °C) wässriger HF (27%; insges. 9 mL) gewaschen bis die Mutterlauge neben 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) nur noch wenig [BF₄]⁻ (1%) enthielt. In den Waschlösungen wurden mit fortschreitendem Waschen abnehmende Mengen an [BF₄]⁻, [1,4-(F₃B)₂C₆F₄]²⁻ neben einer unbekannten BF₃-Verbindung detektiert. Mit dem Integrationsstandard (CF₃)₂CHOH (4,85 mg; 0,0289 mmol) wurde die Löslichkeit von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) in 27% HF_(aq) (550 µL) bei 0 °C bestimmt (5,73 mg/mL; 0,0165 mmol/mL). Bei -60 °C war sie vergleichbar (5,46 mg/mL; 0,0157 mmol/mL). Die Löslichkeit in aHF war besser als in 27% HF_(aq). Der hellgelbe Feststoff 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) wurde im Feinvakuum (20 °C; $4 \cdot 10^{-2}$ hPa; 2 h) getrocknet und anschließend in einer Glovebox gelagert. Das Produkt konnte ohne Zerfall einen Monat lang bei 20 °C gelagert werden.

Gesamtgehalt in Lösung: 83,2 mg; 0,240 mmol; 34%.

Ausbeute (isoliert): 31,6 mg; 0,0911 mmol; 13%.

1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻)

DSC (2,0 mg): T_{Onset} bei 148 °C (exotherm, Zersetzung), T_{Maximum} bei 158 °C.

Raman-Spektrum (250 mW; 512 Scans; 20 °C), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹):

55 (3), 120 (12), 187 (100), 202 (19), 274 (6), 302 (21), 376 (11), 394 (17), 420 (21), 439 (23), 466 (6), 499 (66), 631 (30), 752 (8), 857 (5), 1027 (2), 1148 (5), 1239 (3), 1385 (5), 1616 (5).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 27% HF_(aq) bei 24 °C, δ(ppm):

-128,6 (m, 2F, F^{3,5});

-129,3 (m, ³J(F^{2,6}-¹²⁹Xe) = 59 Hz, 2F, F^{2,6});

-133,1 (m, 3F, BF₃)

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

0,9 (q, $^1J(\text{B-F}) = 43 \text{ Hz}$)

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in aHF bei –10 °C, $\delta(\text{ppm})$:

–124,7 (m, $^1J(\text{F}^3\text{-C}^3, \text{F}^5\text{-C}^5) = 250 \text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{3,5}$);

–126,8 (m, $^1J(\text{F}^2\text{-C}^2, \text{F}^6\text{-C}^6) = 262 \text{ Hz}$, $^3J(\text{F}^{2,6}\text{-}^{129}\text{Xe}) = 53 \text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{2,6}$);

–133,6 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 145 \text{ Hz}$, 3F, BF_3)

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in aHF bei –10 °C, $\delta(\text{ppm})$:

1,9 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 90 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz) in aHF bei –10 °C, $\delta(\text{ppm})$:

149,4 (s, $\text{C}^{2,6}$);

143,1 (s, $\text{C}^{3,5}$);

111,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} > 1000 \text{ Hz}$, C^4);

83,7 (s, $^1J(\text{C}^1\text{-}^{129}\text{Xe}) = 82 \text{ Hz}$, C^1)

^{129}Xe -NMR (83,02 MHz) in aHF bei –10 °C, $\delta(\text{ppm})$:

–3982 (t, $^3J(\text{Xe-F}^{2,6}) = 53 \text{ Hz}$)

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$:

–127,2 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$);

–129,9 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}\text{-}^{129}\text{Xe}) = 60 \text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{2,6}$);

–133,9 (qt, $^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 40 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F-F}^{2,6}) = 12 \text{ Hz}$, 3F, BF_3)

^{11}B -NMR (96,29 MHz) in CH_3CN bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$:

1,2 (q, $^1J(\text{F-}^{11}\text{B}) = 41 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz) in CH_3CN bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$:*

149,5 (s, $\text{C}^{2,6}$);

143,3 (s, $\text{C}^{3,5}$)

* Die Resonanzen für C^1 und C^4 wurden bei einer Messzeit von 15 h nicht beobachtet (<10% Zersetzung nach 35 h bei 0 °C).

^{129}Xe -NMR (83,02 MHz) in CH_3CN bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−3858 (t, $^3J(\text{Xe}-\text{F}^{2,6}) = 60 \text{ Hz}$)

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei −40 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−127,9 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$);

−130,0 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 62 \text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{2,6}$);

−133,7 (m, 3F, BF_3)

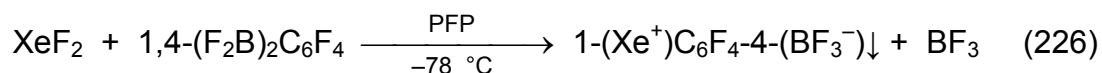
^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei 24 °C, $\delta(\text{ppm})$:

−126,8 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$);

−129,9 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 60 \text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{2,6}$);

−134,0 (qt, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 40 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}-\text{F}^{2,6}) = 13 \text{ Hz}$, 3F, BF_3)

4.11.2 Optimierte Synthese von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$



In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23 \text{ mm}$) wurde zu einer kalten Lösung von XeF_2 (20,24 mg; 0,1196 mmol) in PFP (5 mL; −78 °C) unter kräftigem Rühren 1,4-(F_2B) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ (0,1205 mmol) in PFP (1,5 mL; −78 °C) gegeben. Es bildete sich ein voluminöser gelber Niederschlag. Nach 55 min wurde die Mutterlauge untersucht. Es wurden weder XeF_2 noch 1,4-(F_2B) $_2\text{C}_6\text{F}_4$ sondern nur 1,4-(F_2B) $_2\text{C}_6\text{F}_6$ detektiert, entsprechend 22% vom eingesetzten 1,4-(F_2B) $_2\text{C}_6\text{F}_4$. Der Ansatz wurde kalt (−78 °C) zentrifugiert, die Mutterlauge abgetrennt und der Rückstand im Feinvakuum (1 h; −78 °C) getrocknet. Der gelbe Feststoff wurde in aHF (500 μL ; −78 °C) gelöst (FEP-Inliner).

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in aHF bei −30 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ −124,8 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 39 \text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{3,5}$); −127,0 (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 53 \text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{2,6}$); −133,6 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 138 \text{ Hz}$, 3F, BF_3)

$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ −88,5 (m, 1F, F^2); −94,9 (m, 2F, $\text{F}^{6,6}$); −96,0 (m, 2F, $\text{F}^{3,3}$); −115,5 (m, 1F, F^5); −135,1 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 135 \text{ Hz}$, 3F, BF_3)

$[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_6-4-\text{H}]^+$	–84,1 (m, 1F, F^2); –107,3 (m, 2F, $F^{6,6}$); –109,3 (m, 2F, $F^{3,3}$); –116,1 (m, 1F, F^5)
$[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$	–113,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, 4F, $F^{2,3,5,6}$)
$[\text{BF}_4]^-$	–148,8 (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 12$ Hz, 4F)

Molares Verhältnis*:

$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ (77%); $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_6-4-(\text{BF}_3^-)$ (13%); $[1-(\text{Xe})\text{C}_6\text{F}_6-4-\text{H}]^+$ (7%);
 $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4]^{2+}$ (3%); $[\text{BF}_4]^-$ (51%)

* Die Summe aller 1,4- C_6F_4 - und 1,4- C_6F_6 -Verbindungen wurde 100% gesetzt.

4.11.2.1 Thermische Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in CH_3CN

In einem FEP-Inliner wurde $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in kaltem CH_3CN (500 μL ; -40 °C) suspendiert, die gesättigte Mutterlauge abgetrennt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 30 h bei -40 °C wurde kein Zerfall beobachtet. Nach 20 h bei 0 °C waren 2% von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ zu $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ abreagiert.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in CH_3CN bei 0 °C, $\delta(\text{ppm})$:

$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$	–127,2 (m, 2F, $F^{3,5}$); –129,9 (m, $^3J(F^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 60$ Hz, 2F, $F^{2,6}$); –133,9 (m, 3F, BF_3)
$[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$	–133,1 (mü, 3F, BF_3); –135,2 (m, 2F, $F^{3,5}$); –142,7 (m, 2F, $F^{2,6}$)

Molares Verhältnis:

$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ (98%); $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ (2%)

4.11.2.2 Thermische Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in aHF

In einem FEP-Inliner wurde eine Lösung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ in kaltem aHF (500 μL ; -10 °C) ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 17 h bei -10 °C wurde kein Zerfall festgestellt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in aHF bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ $-124,7$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$); $-126,8$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 53\text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{2,6}$); $-133,6$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 145\text{ Hz}$, 3F, BF_3)

4.11.2.3 Kompetitiver Vergleich der thermischen Stabilität von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$

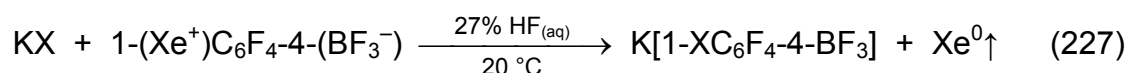
In einem FEP-Inliner wurde zu festem $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (4,1 mg; 0,0107 mmol) eine Lösung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ (2,9 mg; 0,0084 mmol) in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ (500 μL) gegeben und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 80 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrug das molare Verhältnis von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (67%) zu $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ (33%) 2 zu 1. Nach 2 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde keine Zersetzung detektiert. Erst nach 20 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ waren 60% $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ und 37% $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ durch Solvolyse abreagiert. Nach 3 d waren beide Verbindungen unter Bildung einer Suspension vollständig zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{O}$ bzw. $[1-\text{HC}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3)]^-$ zerfallen.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in 27% $\text{HF}_{(\text{aq})}$ bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ $-125,8$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 67\text{ Hz}$, 2F, *o*- C_6F_5); $-141,8$ (tt, $^3J(\text{F}^4-\text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4-\text{F}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5); $-154,1$ (m, 2F, *m*- C_6F_5); $-149,1$ (q, $^1J(\text{F}-^{11}\text{B}) = 1\text{ Hz}$, 4F, BF_4)

$1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ $-128,6$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$); $-129,3$ (m, $^3J(\text{F}^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 60\text{ Hz}$, 2F, $\text{F}^{2,6}$); $-133,1$ (m, 3F, BF_3)

4.11.2.4 Umsetzung von $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ mit einem ca. 100-fachen Überschuss an KX (X = I, Br, Cl, F, CN)



In einem FEP-Inliner wurde jeweils zu KX (X = I (**A**), 141 mg, 0,849 mmol; Br (**B**), 92 mg, 0,77 mmol; Cl (**C**), 62 mg, 0,83 mmol; F (**D**), 48 mg, 0,83 mmol; CN (**E**),

62 mg, 0,95 mmol) eine hellgelbe Lösung von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) (**A-E**: 2,9 mg; 0,0084 mmol) in 27% HF_(aq) (**A-E**: 500 µL) bei 20 °C zugesetzt. Dabei verfärbte sich nur Lösung **A** (orange-gelb). Die Lösungen **A-E** wurden ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. In Ansatz **A** und **B** hatte sich 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) schnell (< 10 min) vollständig umgesetzt, wohingegen im Falle von **C** (1 d), **D** (1 d) und **E** (5 h) der vollständige Umsatz von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) deutlich später beobachtet wurde.

A: ¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 27% HF_(aq) bei 24 °C, δ(ppm):

[1-IC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -123,4 (m, 2F, F^{2,6}); -133,2 (mü, 3F, BF₃); -135,4 (m, 2F, F^{3,5})
 [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,2 (mü, 3F, BF₃); -138,0 (m, 2F, F^{3,5}); -140,9 (m, 2F, F^{2,6})

Molares Verhältnis:

[1-IC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ (87%); [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ (13%)

B: ¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 27% HF_(aq) bei 24 °C, δ(ppm):

[1-BrC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,2 (mü, 3F, BF₃); -135,8 (mü, 2F, F^{2,6}); -135,8 (mü, 2F, F^{3,5})

[1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,2 (mü, 3F, BF₃); -138,0 (m, 2F, F^{3,5}); -141,0 (m, 2F, F^{2,6})

Molares Verhältnis:

[1-BrC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ (72%); [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ (28%)

C: ¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 27% HF_(aq) bei 24 °C, δ(ppm):

[1-ClC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,3 (mü, 3F, BF₃); -136,3 (m, 2F, F^{3,5}); -143,4 (mü, 2F, F^{2,6})

[1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,2 (mü, 3F, BF₃); -138,0 (m, 2F, F^{3,5}); -141,0 (m, 2F, F^{2,6})

Molares Verhältnis:

[1-ClC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ (71%); [1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ (29%)

D: ¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 27% HF_(aq) bei 24 °C, δ(ppm):

[1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,2 (m, 3F, BF₃); -138,0 (m, 2F, F^{3,5}); -141,2 (m, 2F, F^{2,6})

E: ¹⁹F-NMR (282,40 MHz) in 27% HF_(aq) bei 24 °C, δ(ppm):

[1-NCC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,7 (mü, 3F, BF₃); -134,0 (mü, 2F); -134,7 (m, 2F)

[1-HC₆F₄-4-(BF₃)]⁻ -133,2 (mü, 3F, BF₃); -137,7 (m, 2F, F^{3,5}); -140,9 (m, 2F, F^{2,6})

1-QC₆F₄-4-R -136,3 (m, 2F); -148,8 (m, 2F)

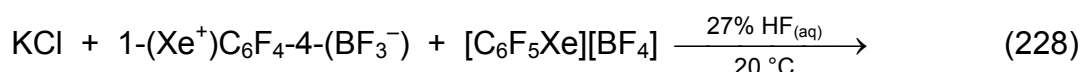
1-XC₆F₄-4-Z -136,8 (m, 2F); -144,4 (m, 2F)

Molares Verhältnis:

[1-NCC₆F₄-4-(BF₃)][−] (65%); [1-HC₆F₄-4-(BF₃)][−] (11%); 1-QC₆F₄-4-R (6%);

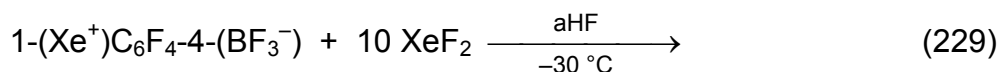
1-XC₆F₄-4-Z (18%)

4.11.2.5 Kompetitive Umsetzung von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) und [C₆F₅Xe][BF₄] mit KCl im ca. 100-fachem Überschuss



In einem FEP-Inliner wurde zu KCl (64 mg, 0,86 mmol) eine hellgelbe Lösung von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) (2,9 mg; 0,0084 mmol) und [C₆F₅Xe][BF₄] (2,5 mg; 0,0065 mmol) in 27% HF_(aq) (500 μL) gegeben und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei hatte sich eine Suspension gebildet. Nach 7 h war [C₆F₅Xe]⁺ vollständig umgesetzt zu C₆F₅Cl. Der vollständige Umsatz von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) zu [1-ClC₆F₄-4-BF₃][−] (88%) und [1-HC₆F₄-4-BF₃][−] (12%) wurde erst nach 22 h festgestellt. Der Niederschlag wurde in (CH₃)₂SO (300 μL) gelöst und erwies sich als K[BF₄].

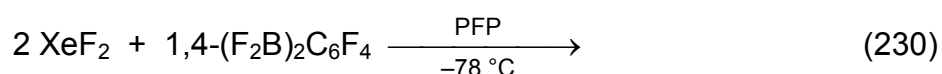
4.11.2.6 Umsetzung von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) mit XeF₂ in aHF



In einem FEP-Inliner wurde zu einer Lösung von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) (2,0 mg; 0,0057 mmol) in kalter aHF (300 μL; −78 °C) festes XeF₂ (9,80 mg; 0,058 mmol) zugesetzt und gelöst. Nach 15 min bei −78 °C wurde keine Reaktion beobachtet. Die Probe wurde aufgewärmt (−30 °C) und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 80 min war 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) vollständig umgesetzt und 29% XeF₂ verbraucht. Es wurde weder [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺, [1,4-(Xe)₂C₆F₆]²⁺ noch 1-(Xe⁺)C₆F₆-4-(BF₃[−]) detektiert. Neben dem Hauptprodukt [BF₄][−] wurde eine Vielzahl von unbekannten

Signalen zwischen -60 und -160 ppm unter anderem im Bereich der Fluoradditionsprodukte an die C_6F_4 -Einheit beobachtet.

4.11.3 Versuch einer optimierten Synthese von $[1,4-(Xe)_2C_6F_4][BF_4]_2$ durch eine 2:1 Umsetzung von XeF_2 mit $1,4-(F_2B)_2C_6F_4$



Zu einer Lösung von XeF_2 (50,86 mg; 0,3004 mmol) in PFP (6 mL; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) wurde unter kräftigem Rühren $1,4-(F_2B)_2C_6F_4$ (0,1478 mmol) in PFP (1,5 mL; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) gegeben. Es bildete sich ein voluminöser gelber Niederschlag. Nach 1 h wurde die Mutterlauge untersucht und neben BF_3 auch 1,4-Bis(difluorboryl)-2,3,3,5,6,6-hexafluorocyclohexa-1,4-dien detektiert. Der Ansatz wurde kalt ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) zentrifugiert, die Mutterlauge abgetrennt und der Rückstand im Feinvakuum (65 min; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) getrocknet. Der hellgelbe Feststoff wurde in aHF (700 μL ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$) gelöst und in einen FEP-Inliner überführt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz) in aHF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta(\text{ppm})$:

$1-(Xe^+)C_6F_4-4-(BF_3^-)$	$-125,4$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 59$ Hz, 2F, $F^{3,5}$); $-127,4$ (m, $^3J(F^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 54$ Hz, 2F, $F^{2,6}$); $-133,6$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 146$ Hz, 3F, BF_3)
$1-(Xe^+)C_6F_6-4-(BF_3^-)$	$-89,3$ (m, 1F, F^2); $-95,7$ (m, 2F, $F^{6,6}$); $-96,8$ (m, 2F, $F^{3,3}$); $-116,0$ (m, 1F, F^5); $-135,1$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 149$ Hz, 3F, BF_3)
$[1-(Xe)C_6F_6-4-H]^+$	$-84,9$ (m, 1F, F^2); $-108,1$ (m, 2F, $F^{6,6}$); $-110,1$ (m, 2F, $F^{3,3}$); $-116,5$ (m, 1F, F^5)
$[1,4-(Xe)_2C_6F_4]^{2+}$	$-114,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, 4F, $F^{2,3,5,6}$)
$[1,4-(Xe)_2C_6F_6]^{2+}$	$-83,7$ (m, 2F, $F^{2,5}$); $-93,2$ (m, 4F, $F^{3,3,6,6}$)
$[1-(Xe)C_6F_4-4-Q]^+$	$-122,4$ (m, 2F, $F^{3,5}$); $-124,4$ (m, $^3J(F^{2,6}-^{129}\text{Xe}) = 54$ Hz, 2F, $F^{2,6}$)
$1-RC_6F_6-4-T$	$-102,5$ (m, 1F); $-106,8$ (m, 2F); $-118,9$ (m, 1F); $-129,0$ (m, 2F)
$[BF_4]^-$	$-148,5$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 63$ Hz, 4F)

Molares Verhältnis*:

1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) (47%); 1-(Xe⁺)C₆F₆-4-(BF₃[−]) (42%); [1-(Xe)C₆F₆-4-H]⁺ (5%); [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ (2%); 1,4-(Xe⁺)₂C₆F₆ (1%); [1-(Xe)C₆F₄-4-Q]⁺ (3%); 1-RC₆F₆-4-T (5%); [BF₄][−] (45%)

* Die Summe aller 1,4-C₆F₄- und 1,4-C₆F₆-Verbindungen wurde 100% gesetzt.

Aus anderen Experimenten:

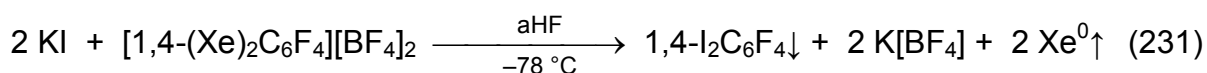
¹²⁹Xe-NMR (83,02 MHz) in aHF bei −80 °C, δ(ppm):

1-(Xe ⁺)C ₆ F ₄ -4-(BF ₃ [−])	−3998 (t, ³ J(Xe-F ^{2,6}) = 53 Hz)
1-(Xe ⁺)C ₆ F ₆ -4-(BF ₃ [−])	−4004 (d, ³ J(Xe-F ²) = 68 Hz)
[1-(Xe)C ₆ F ₆ -4-H] ⁺	−3970 (d, ³ J(Xe-F ²) = 73 Hz)
[1,4-(Xe) ₂ C ₆ F ₄] ²⁺	−3823 (t, ³ J(Xe-F ^{2,6}) = 60 Hz)
[1,4-(Xe) ₂ C ₆ F ₆] ²⁺	−3865 (d, ³ J(Xe-F ²) = 69 Hz)

¹²⁹Xe-NMR (83,02 MHz) in CH₃CN bei −30 °C, δ(ppm):

1-(Xe ⁺)C ₆ F ₆ -4-(BF ₃ [−])	−3834 (d, ³ J(Xe-F ^{2,6}) = 71 Hz)
--	---

4.11.3.1 Umsetzung von [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ (im Produktgemisch) mit KI



In einem FEP-Inliner wurde zu KI (17 mg, 0,10 mmol) ein kaltes (−78 °C) Reaktionsgemisch mit [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ (8%), [1,4-(Xe)₂C₆F₆]²⁺ (13%), 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃[−]) (23%), 1-(Xe⁺)C₆F₆-4-(BF₃[−]) (51%) und [1-(Xe)C₆F₆-4-H]⁺ (5%) in aHF (500 μL) zugesetzt. Es entstand eine braune Suspension. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und der Niederschlag wurde im Feinvakuum getrocknet. Dabei änderte der Feststoff seine Farbe nach gelb. Er wurde in kaltem CH₃CN (500 μL; −40 °C) suspendiert. Die Bildung von 1,4-I₂C₆F₄ aus [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch durch Zudotieren von 1,4-I₂C₆F₄ (s, Δν_{1/2} = 11 Hz, −119,6 ppm) zweifelsfrei nachgewiesen. Für die weiteren Produkte sind die entsprechenden Iod-Verbindungen unbekannt und können daher nicht mit den ¹⁹F-NMR-Daten von Referenzsubstanzen verglichen werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Grundlagenuntersuchungen an drei Klassen von Xe–C-Verbindungen durchgeführt. Während die Synthese von ionischen und kovalenten Vertretern der Klasse der Pentafluorphenylxenon(II)-Verbindungen und ionischen Trifluorpropinylxenonium(II)-Salzen schon bekannt war, stellen Phenylxenon(II)-Verbindungen des Typs $[1,4-(\text{Xe})_2\text{C}_6\text{F}_4][\text{BF}_4]_2$ und $1-(\text{Xe}^+)\text{C}_6\text{F}_4-4-(\text{BF}_3^-)$ Neuland dar. Diese Zusammenfassung behandelt neue Beiträge zu jeder Gruppe und zeigt verknüpfende Aspekte auf.

Im Teilgebiet $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Chemie gelang die Aufskalierung der Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ auf das Vierfache, verbunden mit hoher Ausbeute und Reinheit des hellgelben Produktes. Die thermische Langzeitstabilität in Lösung wurde ergänzend zum bisherigen Kenntnisstand in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (saures Lösemittel) und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (koordinierendes Lösemittel) bei 20 °C untersucht und war Voraussetzung für Reaktionen in diesen Lösemitteln. Zudem wurde das Koordinationsverhalten von CH_3CN in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Salzen mit den schwach koordinierenden Anionen $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ untersucht. Während $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ aus CH_3CN -Lösung nach Trocknen im Feinvakuum als lösemittelfreier Feststoff erhalten werden konnte, enthielt $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ selbst nach langer Vakuumbehandlung noch CH_3CN , welches schließlich durch wiederholtes Extrahieren mit CH_2Cl_2 vollständig entfernt werden konnte. Im Falle von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}\cdot\text{NCCH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte weder im Vakuum selbst bei höheren Temperaturen oder durch Extrahieren mit CH_2Cl_2 ein CH_3CN -freies Salz erhalten werden. Diese Ergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion schwächer koordinierend auf das elektrophile $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation wirkt als das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion.

Im Falle von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ in den koordinierenden Lösemitteln CH_3CN , CD_3CN und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ lieferten Untersuchungen mit den Silanen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ interessante Resultate. Die Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ verlief bei –40 bis –55 °C schnell und quantitativ zu dem gewünschten molekularen Produkt $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, während mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ nicht $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$ resultierte. Stattdessen wurde quantitativ $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{NCBF}_3]$ erhalten. Selbst bei tiefen Temperaturen (–40 °C) lief diese Reaktion zum $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -Anion schnell ab. Bekanntlich findet mit Li^+ oder K^+ als Gegenion diese F-CN-Substitution bei wesentlich höheren Temperaturen (20 °C bzw.

120 °C) nur in sehr langsamer Reaktion (30 Tage) statt und liefert über die $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -Stufe die Salze $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$. $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ ist im Vergleich zu $[\text{BF}_4]^-$ ein signifikant stärker koordinierendes Anion. So erfolgte bereits bei 20 °C eine Reaktion zwischen dem elektrophilen $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation und $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ unter Bildung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]$, Xe^0 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$. Der Reaktionsweg bei der Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{NCBF}_3]$ konnte mit Hilfe von ergänzenden Versuchen von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$ bzw. $\text{BF}_3\cdot\text{NCCH}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ plausibel gemacht werden. Bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ in CD_3CN abstrahierte das elektrophile $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Kation primär das Si-gebundene hydridische ^1H -Atom und untergeordnet eine Ethyl-Gruppe. Die bei der Zersetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeY}$ entstandenen $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$ -Radikale reagierten nur zu einem sehr geringen Teil mit dem Lösemittel zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{D}$. Die intermediäre Bildung der kurzlebigen Moleküle $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeH}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCH}_2\text{CH}_3$ wird durch die Endprodukte nahe gelegt. Das symmetrische Molekül $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ wird demnach durch die schnelle Äquilibrierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeY}$ gebildet. $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$ -Radikale, die aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeY}$ resultieren, abstrahieren nur in geringem Umfang ^2D aus CD_3CN .

Erstmals gelang im Falle von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ die Einkristall-Röntgenstruktur eines Organoxenonhalogenids. Eine Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ in kaltem CH_2Cl_2 konnte im Vakuum so langsam aufkonzentriert werden, dass sich nach 8 Stunden farblose, klare und rechteckige Plättchen bildeten. Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit zeigen im Falle der Xenon-gebundenen Fluoratome lange intermolekulare Kontakte zum anderen symmetrieunabhängigen Xe-Atom. Ferner bildet ein Molekül der asymmetrischen Einheit ein Dimer.

Ausgehend von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ wurde $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ als molekulare Verbindung mit zwei Xe–C-Bindungen synthetisiert und als weißer Feststoff isoliert. Alle Befunde sprechen dafür, dass beide CH_3CN kokristallisiert und nicht an $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ koordiniert vorliegen. $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ kann im Vakuum nicht von CH_3CN befreit werden, wohl aber durch mehrfache Extraktion mit dem polaren Lösemittel CH_2Cl_2 . Die Charakterisierung von solvatfreiem $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ erfolgte durch die NMR- und Raman-Spektroskopie. Einkristalle konnten aus einer $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}/\text{CH}_3\text{CN}$ -Suspension (2:1) erhalten werden und zeigen das Molekül mit vier $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ über H-Brücken an die Terephthalat-Gruppe O-koordiniert. Festes $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ als auch solvatfreies $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ waren bei 20 °C thermisch instabil. Die

Eliminierung von Xe^0 führte zum Diester $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$. Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie zeigte das lösemittelfreie Molekül eine höhere Stabilität als das CH_3CN -Kokristallisat auf. In Lösung wurden die thermischen Eigenschaften von $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ in CH_3CN , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ untersucht. Ferner konnten die Signalbanden im Raman-Spektrum durch Vergleich mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{OTeF}_5]$ und $\text{Cs}_2[1,4\text{-(O(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4]$ und mit Hilfe von berechneten Raman-Frequenzen zugeordnet werden. Die intensivste und charakteristische Bande entsprach der Xe-C -Streckschwingung. Deren Wellenzahl war in $1,4\text{-(C}_6\text{F}_5\text{XeO(O)C)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (180 cm^{-1}) kleiner als in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{OTeF}_5]$ (193 cm^{-1}) und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ (205 cm^{-1}), was für eine längere und schwächere Xe-C -Bindung spricht.

$[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}]^+$ -Salze sind im Feststoff als auch in Lösung deutlich instabiler als entsprechende $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Salze. Mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ konnte ein geeignetes koordinierendes Lösemittel für $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gefunden werden. Zusätzlich zu bereits bekannten Eigenschaften von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ im superaciden Milieu wurden zusätzliche NMR-, Raman-spektroskopische und thermische Informationen ermittelt. Mit dem Ziel, molekulare Perfluoralkinylxenon(II)-Verbindungen zu synthetisieren, wurden Reaktionen mit Nukleophilen durchgeführt. Ferner wurde die Perfluoralkinylierung der π -Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ mit $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ untersucht. Während Umsetzungen von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ mit harten und mäßig harten Nukleophilen (F^- , $\text{C}_6\text{F}_5\text{C(O)O}^-$) nur zu einer großen Palette von Zersetzungsprodukten führten, wurde mit $\text{Cd(C}_6\text{F}_5)_2$ (einem relativ weichen C-Nukleophil) ein erstes Beispiel für eine molekulare Organoalkinylxenon(II)-Verbindung erhalten. Das nicht detektierte Intermediat $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}_6\text{F}_5$ reagierte unter schneller Äquibrierung zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ und bisher unbekanntem $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$. Die ^{19}F -, ^{13}C - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Daten dieses linearen Moleküls unterschieden sich deutlich von der kationischen Spezies $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$. Erwartungsgemäß war $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Xe}$ in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ -Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch instabiler als $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$.

Mit $[1,4\text{-(Xe)}_2\text{C}_6\text{F}_4][\text{BF}_4]_2$ wird ein Vertreter einer neuen interessanten Klasse von Organoxenon(II)-Verbindungen vorgestellt. Das Dikation ist ein erstes Beispiel für zwei positiv geladene Xenon-Atome gebunden am gleichen Organo-Rest. Der Syntheseweg zur Zielverbindung führte über mehrere neue Vorstufen. Die literaturunbekannte Ausgangsverbindung $1,4\text{-(F}_2\text{B)}_2\text{C}_6\text{F}_4$ wurde ausgehend

von 1,4-Br₂C₆F₄ über 1,4-(BrMg)₂C₆F₄, 1,4-((H₃CO)₂B)₂C₆F₄ und schließlich K₂[1,4-(F₃B)₂C₆F₄] erhalten. Die Umsetzung von K₂[1,4-(F₃B)₂C₆F₄] mit BF₃ führte zur starken Lewis-Säure 1,4-(F₂B)₂C₆F₄. Diese wurde in PFP mit zwei Äquivalenten XeF₂ umgesetzt und lieferte dabei nur in äußerst geringer Ausbeute das gewünschte [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺-Dikation. Einer der beiden Hauptreaktionskanäle führte zum interessanten Zwitterion 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻). Das dafür verantwortliche Intermediat [1-(Xe)C₆F₄-4-(BF₂)]⁺ zeichnet sich durch seine sehr hohe F⁻-Affinität aus. Durch Fluoridabstraktion aus [BF₄]⁻ oder XeF₂ kann [1-(Xe)C₆F₄-4-(BF₂)]⁺ in PFP das unlösliche Zwitterion bilden. Es ist das erste Beispiel für eine zwitterionische Organoxenon(II)-Verbindung. Beim zweiten Reaktionskanal erfolgt durch obige starke Lewis-Säure die Aktivierung von XeF₂ unter Bildung des starken Fluorierungsmittels [FXe]⁺, das durch Fluoraddition an den C₆F₄-Ring zu 1,4-Diene führte. Das Feststoffgemisch bestand demnach aus den Hauptprodukten 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻), 1-(Xe⁺)C₆F₆-4-(BF₃⁻) und [BF₄]⁻ und den Nebenprodukten [1-(Xe)C₆F₆-4-H]⁺, [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺, 1,4-(Xe⁺)₂C₆F₆ neben zwei unbekannten Verbindungen. Beim optimierten Syntheseversuch für 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) mit nur einem Äquivalent XeF₂ in PFP konnte die Bildung von Ringfluorierungsprodukten und von geringen Mengen [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ nicht verhindert werden. Das Zwitterion 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) wurde als hellgelber Feststoff in hoher Reinheit isoliert. Als Feststoff zeigt 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) eine hohe Stabilität. Unter Argonschutzatmosphäre konnte das Zwitterion einen Monat lang ohne Zerfall bei 20 °C gelagert werden und lieferte bei der dynamischen Differenzkalorimetrie einen Zersetzungspunkt von 148 °C, welcher nur geringfügig niedriger ist als der von [C₆F₅Xe][BF₄] mit 157 °C. In Lösung wurden für 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) in CH₃CN, 27% HF_(aq) und aHF ebenfalls relativ hohe thermische Stabilitäten gefunden. In aHF konnten qualitativ gute ¹⁹F-, ¹¹B-, ¹³C- und ¹²⁹Xe-NMR-Spektren erhalten werden. Im Raman-Spektrum erschien die charakteristische Xe–C-Streckschwingung bei 187 cm⁻¹ und ist kleiner als in [C₆F₅Xe][BF₄] (205 cm⁻¹). Schließlich wurde die Reaktivität von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) gegenüber den Nukleophilen X⁻ (X = I, Br, Cl, F, CN) in 27% HF_(aq) untersucht und führte zu den neuen Boraten [1-XC₆F₄-4-BF₃]⁻ (X = I, Br, Cl, CN).

Die Umsetzung von 1-(Xe⁺)C₆F₄-4-(BF₃⁻) mit XeF₂ in aHF (HF als Fluoridakzeptor) stellte keinen alternativen Syntheseweg zum Dikation [1,4-(Xe)₂C₆F₄]²⁺ dar.

6 *Literaturverzeichnis*

- [1] H. H. Hyman, *Noble Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago, **1963**.
- [2] J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rice, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 199-236.
- [3] H. H. Claassen, *The Noble Gases*, D.C. Heath & Co., Boston, **1966**.
- [4] J. H. Holloway, *Noble-Gas Chemistry*, Methuen & Co. Ltd., London, **1968**.
- [5] J. G. Malm, E. H. Appelman, *At. Energ.* **1969**, 7, 3-48.
- [6] N. Bartlett, F. O. Sladky, in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1, Chapt. 6* (Eds.: J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon Press, Oxford, **1973**, pp. 213-330.
- [7] R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, in *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. H. H. Hyman Memorial* (Eds.: J. J. Katz, I. Sheft), Pergamon Press, Oxford, **1976**, pp. 179-182.
- [8] G. J. Schrobilgen, in *NMR and the Periodic Table* (Eds.: R. K. Harris, B. E. Mann), Academic Press, London, **1978**, pp. 439-454.
- [9] G. J. Schrobilgen, in *Synthetic Fluorine Chemistry* (Eds.: R. D. Chambers, G. A. Olah, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, **1992**, pp. 1-30.
- [10] H. Selig, J. H. Holloway, in *Topics in Current Chemistry, Vol. 124* (Ed.: F. L. Boschke), Springer Verlag, Berlin, **1984**, pp. 33-90.
- [11] P. Lazlo, G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 495-506.
- [12] H.-J. Frohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 956-964.
- [13] G. J. Schrobilgen, in *The Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (Eds.: D. M. Grant, R. K. Harris), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1996**, pp. 3251-3262.
- [14] J. H. Holloway, E. G. Hope, in *Advances in Inorganic Chemistry, Vol. 46*, Academic Press, Leicester, **1998**, pp. 51-100.
- [15] M. Gerken, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 335-395.
- [16] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Organometallics* **2001**, 20, 4750-4762.
- [17] K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1419-1421.
- [18] J. F. Lehmann, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 1-39.

- [19] W. Tyrre, D. Naumann, in *Inorganic Chemistry Highlights* (Eds.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 297-316.
- [20] J. F. Liebman, C. A. Deakyne, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *121*, 1-8.
- [21] R. B. Gerber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 55-78.
- [22] G. J. Schrobilgen, M. D. Moran, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 17, 5th ed. (Ed.: A. Seidel), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **2006**, pp. 323-343.
- [23] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, in *Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry* (Ed.: K. K. Laali), American Chemical Society, Washington, DC, **2007**, pp. 428-457.
- [24] F. Cramer, F. M. Henglein, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 649.
- [25] R. M. Barrer, W. I. Stuart, *Proc. R. Soc. A* **1957**, *243*, 172-189.
- [26] M. v. Stackelberg, A. Hoverath, C. Scheringer, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 123-130.
- [27] P. H. Lahr, H. L. Williams, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1432-1434.
- [28] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 115.
- [29] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [30] L. Graham, O. Graudejus, N. K. Jha, N. Bartlett, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 321-334.
- [31] H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3593.
- [32] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. Rödder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 599.
- [33] J. G. Malm, I. Sheft, C. L. Chernick, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 110-111.
- [34] J. J. Turner, G. C. Pimentel, *Science* **1963**, *140*, 974-975.
- [35] D. R. MacKenzie, *Science* **1963**, *141*, 1171.
- [36] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2427-2430.
- [37] L. Stein, J. R. Norris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 502-504.
- [38] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 273-274.
- [39] S. Seidel, K. Seppelt, C. van Wüllen, X. Y. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6717-6720.
- [40] S. Reichman, F. Schreiner, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2355-2358.
- [41] H. A. Levy, P. A. Agron, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 241-242.
- [42] H. Bürger, S. Ma, J. Breidung, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4945-4953.
- [43] J. H. Burns, P. A. Agron, H. A. Levy, *Science* **1963**, *139*, 1208-1209.

- [44] L. S. Bartell, M. S. Gavin, Jr., *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2466-2483.
- [45] S. Hoyer, T. Emmeler, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1415-1422.
- [46] P. Boldrini, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1690-1694.
- [47] C. J. Adams, N. Bartlett, *Isr. J. Chem.* **1978**, *17*, 114-125.
- [48] K. Lutar, A. Jesih, I. Leban, B. Zemva, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3467-3471.
- [49] B. Frlc, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 535-540.
- [50] V. A. Legasov, A. S. Marinin, *Zh. Fiz. Khim.* **1972**, *46*, 2649-2651.
- [51] J. H. Holloway, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2632-2640.
- [52] K. Lutar, H. Borrmann, B. Zemva, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3002-3006.
- [53] D. E. McKee, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1713-1717.
- [54] R. J. Gillespie, D. Martin, G. J. Schrobilgen, D. R. Slim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2234-2237.
- [55] R. J. Gillespie, D. Martin, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1898-1903.
- [56] R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1256-1263.
- [57] B. Zemva, *Croat. Chem. Acta* **1988**, *61*, 163-187.
- [58] M. F. Beuermann, S. Milicev, K. Lutar, B. Zemva, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 545-556.
- [59] N. Vasdev, B. E. Pointner, R. Chirakal, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12863-12868.
- [60] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351-3361.
- [61] R. D. Peacock, H. Selig, I. Sheft, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2561-2567.
- [62] G. J. Moody, H. Selig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 319-321.
- [63] J. H. Holloway, H. Selig, U. El-Gad, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3624-3625.
- [64] K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4113-4117.
- [65] A. Ellern, A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1123-1125.
- [66] R. Hagiwara, F. Hollander, C. Maines, N. Bartlett, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 855-866.

- [67] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, O. Tamada, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1465-1469.
- [68] M. Tramsek, E. Lork, R. Mews, B. Zemva, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 243-249.
- [69] P. Benkic, M. Tramsek, B. Zemva, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1425-1434.
- [70] M. Tramsek, P. Benkic, A. Turicnik, G. Tavcar, B. Zemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 114, 143-148.
- [71] A. Turicnik, P. Benkic, B. Zemva, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5521-5524.
- [72] M. Tramsek, P. Benkic, B. Zemva, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 9-14.
- [73] G. Tavcar, P. Benkic, B. Zemva, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1452-1457.
- [74] M. Tramsek, P. Benkic, B. Zemva, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 699-703.
- [75] G. Tavcar, B. Zemva, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1525-1529.
- [76] T. Bunic, G. Tavcar, M. Tramsek, B. Zemva, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1038-1042.
- [77] T. Bunic, M. Tramsek, E. Goreshnik, G. Tavcar, B. Zemva, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5276-5282.
- [78] T. Bunic, M. Tramsek, E. Goreshnik, B. Zemva, *Solid State Sci.* **2008**, 10, 1511-1516.
- [79] Z. Mazej, E. Goreshnik, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4209-4214.
- [80] L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5833-5834.
- [81] M. Schmeißer, R. Walter, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 233-239.
- [82] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 47-50.
- [83] H.-J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 625-627.
- [84] H.-J. Frohn, S. Jakobs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1534-1536.
- [85] H.-J. Frohn, S. Görg, G. Henkel, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1251-1256.
- [86] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, W. Tyrra, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 861-863.
- [87] H.-J. Frohn, C. Rossbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1672-1678.
- [88] D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, T. Gilles, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1821-1834.
- [89] H.-J. Frohn, S. Jakobs, C. Rossbach, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 729-738.

- [90] D. Naumann, W. Tyrra, D. Pfolk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 987-992.
- [91] Y. L. Yagupolskii, W. Tyrra, R. Gnann, N. Maggiasosa, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 113, 143-146.
- [92] H.-J. Frohn, H. Franke, V. V. Bardin, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, 54, 1495-1498.
- [93] H. Butler, D. Naumann, W. Tyrra, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 739-758.
- [94] H.-J. Frohn, A. Klose, G. Henkel, *GIT Fachz. Lab.* **1993**, 9, 752, 755.
- [95] K. Koppe, V. Bilir, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9425-9437.
- [96] H.-J. Frohn, A. Klose, T. Schroer, G. Henkel, V. Buss, D. Opitz, R. Vahrenhorst, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4884-4890.
- [97] K. Koppe, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (Duisburg, Nordrhein-Westfalen, Germany), **2005**.
- [98] K. Koppe, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3205-3217.
- [99] H.-J. Frohn, A. Klose, V. V. Bardin, *J. Fluorine Chem.* **1993**, 64, 201-215.
- [100] H.-J. Frohn, A. Klose, V. V. Bardin, A. J. Kruppa, T. V. Leshina, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 70, 147-154.
- [101] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, N. S. Zefirov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 578-579.
- [102] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Chem. Commun.* **2003**, 2352-2353.
- [103] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3948-3953.
- [104] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 13, 1072-1074.
- [105] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Chem. Commun.* **1999**, 919-920.
- [106] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2465-2469.
- [107] H.-J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2499-2508.
- [108] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 137-138.
- [109] H.-J. Frohn, N. LeBlond, K. Lutar, B. Zemva, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 405-406.
- [110] M. H. Becher, G. J. Schrobilgen, 4GO6 thesis, McMaster University (Hamilton, Canada), **2000**.

- [111] N. Maggiasosa, Dissertation, Universität zu Köln (Köln, Nordrhein-Westfalen, Germany), **1999**.
- [112] H.-J. Frohn, A. Klose, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 99-100.
- [113] H. Bock, H. Scherer, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1440-1445.
- [114] H.-J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2554-2556.
- [115] H.-J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4591-4593.
- [116] H.-J. Frohn, M. Theißen, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 981-988.
- [117] N. Maggiasosa, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 4588-4591.
- [118] H. Bock, D. Hinz-Hübner, U. Ruschewitz, D. Naumann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 465-467.
- [119] H. Schmidt, H. Scherer, W. Tyrra, J. Hahn, D. Naumann, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1837-1839.
- [120] A. Klose, Dissertation, Gerhard-Mercator Universität (Duisburg, Nordrhein-Westfalen, Germany), **1993**.
- [121] M. Theißen, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (Duisburg, Nordrhein-Westfalen, Germany), **2003**.
- [122] D. Naumann, R. Gnann, V. Padelidakis, W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 79-82.
- [123] T. Schroer, Dissertation thesis, Gerhard-Mercator Universität (Duisburg, Nordrhein-Westfalen, Germany), **1996**.
- [124] S. Jakobs, Dissertation, Gerhard-Mercator Universität (Duisburg, Nordrhein-Westfalen, Germany), **1991**.
- [125] J. Berkowitz, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 11, 21-26.
- [126] R. H. Staley, J. E. Kleckner, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2081.
- [127] I. A. Koppel, U. H. Molder, R. J. Pikver, *Org. React. Tartu* **1983**, 20, 45.
- [128] V. V. Bardin, *Persönliche Mitteilung* **2009**.
- [129] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677-685.
- [130] S. Brownstein, G. Latremouille, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2764-2767.

- [131] H.-J. Frohn, M. E. Hirschberg, R. Boese, D. Bläser, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2539-2550.
- [132] H.-J. Frohn, in *234th ACS National Meeting*, Fluoro-organo Onium Salts of Xenon(II) and Iodine(V), Boston, MA, **2007**.
- [133] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [134] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim, **1968**.
- [135] M. Hudlicky, *Chemie der organischen Fluorverbindungen.*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1960**.
- [136] A. C. Baldwin, in *The Chemistry of peroxides* (Ed.: S. Patai), John Wiley & Sons Ltd., Chichester - New York - Brisbane - Toronto - Singapore, **1983**, pp. 97-105.
- [137] R. S. Porter, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5628-5631.
- [138] J. A. Howard, in *The Chemistry of peroxides* (Ed.: S. Patai), John Wiley & Sons Ltd., Chichester - New York - Brisbane - Toronto - Singapore, **1983**, pp. 235-258.
- [139] D. D. Sung, Y. H. Kim, K. C. Kim, T. S. Uhm, I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, 12, 449-453.
- [140] F. Bailly, P. Barthen, W. Breuer, H.-J. Frohn, M. Giesen, J. Helber, G. Henkel, A. Priwitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1406-1413.
- [141] H.-J. Frohn, T. Schroer, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 259-264.
- [142] V. Bilir, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (Duisburg, Nordrhein-Westfalen, Germany), **2005**.
- [143] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1959**, 13-17.
- [144] H.-J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 127-135.
- [145] A. K. Brisdon, I. R. Crossley, *Chem. Commun.* **2002**, 2420-2421.
- [146] V. V. Bardin, H.-J. Frohn, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, 44, 648-650.
- [147] C. Tamborski, G. J. Moore, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 153-156.
- [148] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1853-1856.
- [149] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, in *Organofluorine Chemistry - Principles and Commercial Applications*, Plenum Press, New York and London, **1994**, pp. 339-364.

- [150] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments - A Practical Course*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim - New York - Chichester - Brisbane - Singapore - Toronto, **1998**.
- [151] Bruker, *OPUS*, Version 4.0.24, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2002**.
- [152] Nicolet, *OMNIC*, Version 4.1b, Thermo Nicolet Corp., Madison, WI, **1997**.
- [153] Bruker, *AXS APEX 2*, Version 2.0-2, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2006**.
- [154] Bruker, *AXS SHELXTL*, Version 6.12, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2006**.
- [155] NETZSCH, *Proteus*, Version 4.2, NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb, **2002**.
- [156] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03W*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [157] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO*, Version 3.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1990**.
- [158] R. I. Dennington, T. Keith, J. M. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, *GaussView*, Version 3.07, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, **2003**.
- [159] H.-J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2827-2833.
- [160] D. F. Evans, M. S. Khan, *Chem. Commun.* **1966**, 67-68.
- [161] M. Kurt, *J. Mol. Struct.* **2008**, 874, 159-169.
- [162] V. V. Bardin, H.-J. Frohn, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25, 589-613.
- [163] J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1965**, 20, 5-11.

- [164] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 218-225.
- [165] A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 134-142.
- [166] P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3227-3231.
- [167] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245-250.
- [168] V. V. Bardin, N. Y. Adonin, H.-J. Frohn, *Organometallics* **2005**, 24, 5311-5317.
- [169] V. V. Bardin, N. Y. Adonin, H.-J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128, 699-702.
- [170] G. Westera, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, C55-C57.
- [171] D. Leibfritz, B. O. Wagner, J. D. Roberts, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 763, 173-183.
- [172] B. Gierczyk, G. Wojciechowski, B. Brzezinski, E. Grech, G. Schroeder, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 691-696.
- [173] M. J. Pellerite, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 49, 43-66.
- [174] M. Tordeux, C. Francese, C. Wakselman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1951 - 1957.
- [175] W. Gombler, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 553-556.
- [176] G. Hägele, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 460-470.
- [177] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9676-9682.
- [178] E. Schnell, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 6, 303-307.
- [179] W. P. Norris, W. G. Finnegan, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3292-3295.
- [180] Y. Shen, W. Qiu, *Synthesis* **1987**, 42-43.

7 *Anhang*

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Reaktionsschritte zur Bildung der Produkte C_6F_5XeCl , $(CH_3)_3SiF$ und $BF_3 \cdot NCCH_3$ (blau ausgezeichnet) bei der Reaktion von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ mit $(CH_3)_3SiCl$ in CH_3CN	32
Abb. 2	Reaktionsschritte zur Bildung der Produkte $[C_6F_5Xe][NCBF_3]$ und $(CH_3)_3SiF$ (blau ausgezeichnet) bei der Reaktion von $[C_6F_5Xe][BF_4]$ mit $(CH_3)_3SiCN$ in CH_3CN	38
Abb. 3	Molekülstruktur und Packung von C_6F_5XeF (Ringfluoratome sind nicht abgebildet)	45
Abb. 4	Molekülstruktur von C_6F_5XeF (Xe^1 -Molekül)	46
Abb. 5	Molekülstruktur von C_6F_5XeF (Xe^2 -Molekül)	46
Abb. 6	Berechnete (Methode: SVWN; Basissatz: SDD) Gasphasenstruktur von C_6F_5XeF mit ausgewählten NBO-Ladungen und Bindungsabständen.	47
Abb. 7	^{19}F -NMR-Resonanzen von $F^{2,6}$, F^4 und $F^{3,5}$ der C_6F_5Xe -Gruppen in $1,4-(C_6F_5XeO(O)C)_2C_6F_4$ in $(CF_3)_2CHOH / CH_3CN$ (2:1) bei $-20^\circ C$. Die Sternchen * kennzeichnen die ^{129}Xe -Satelliten.	57
Abb. 8	Molekülstruktur von $1,4-(C_6F_5XeO(O)C)_2C_6F_4 \cdot 4 (CF_3)_2CHOH$	68
Abb. 9	Zerfallsweg von $[CF_3C \equiv CXe \cdot NCCH_2CH_3]^+$ bei der nukleophilen Addition von F^- auf C^2 im $CF_3C \equiv CXe^+$ -Kation	81
Abb. 10	Berechnete Struktur von $CF_3C \equiv CXeC_6F_5$ mit der Summe der NBO-Ladungen für C_6F_5 , $CF_3C \equiv C$ und ausgewählten Bindungsabständen.	83
Abb. 11	Reaktionsverlauf von $CF_3C \equiv CXeC_6F_5$ mit $CF_3C \equiv CXeC_6F_5$ unter Bildung von $(CF_3C \equiv C)_2Xe$ und $(C_6F_5)_2Xe$ durch Metathesereaktion.	84
Abb. 12	Reaktionsverlauf von $CF_3C \equiv CXeC_6F_5$ mit $[CF_3C \equiv CXe \cdot NCCH_2CH_3]^+$ und nachfolgende Abreaktion mit $Cd(C_6F_5)_2$ unter Bildung von $(CF_3C \equiv C)_2Xe$ und $(C_6F_5)_2Xe$	85
Abb. 13	Transfer-Anordnung für Lösungen und Suspensionen	110
Abb. 14	Bezeichnung der Kohlenstoff- und Fluoratome in den Derivaten C_6F_5X , $1-Xe-C_6F_4-4-X$ und $1-X-C_6F_4-4-B$ mit verschiedenen Substituenten X.	113
Abb. 15	Metallapparatur aus VA-Stahl zur Handhabung von BF_3	126
Abb. 16	Versuchsaufbau an der BF_3 -Linie	127

Anhang	225
Abb. 17	Sublimationsapparatur zur Gewinnung von $B(C_6F_5)_3$ 130
Abb. 18	Molekülstruktur von C_6F_5XeF mit Xe^1 226
Abb. 19	Molekülstruktur von C_6F_5XeF mit Xe^2 226
Abb. 20	Molekülstruktur von $1,4-(C_6F_5XeO(O)C)_2C_6F_4 \cdot 4 (CF_3)_2CHOH$ 232

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von C_6F_5XeF 44
Tab. 2	^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von $1,4-(C_6F_5XeO(O)C)_2C_6F_4$ und Vergleiche (δ in ppm, J in Hz) 61
Tab. 3	^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von C_6F_5Xe -Verbindungen aufgelistet nach fallendem $\delta(F^4)$ -Wert (δ in ppm, J in Hz) 62
Tab. 4	Raman-spektroskopische Daten von $1,4-(C_6F_5XeO(O)C)_2C_6F_4$ (1) im Vergleich mit $Cs_2[1,4-(O(O)C)_2C_6F_4]$ (2), $[C_6F_5Xe][OTeF_5]$ (3) und $[C_6F_5Xe][BF_4]$ (4) ($\bar{\nu}$ in cm^{-1}) 63
Tab. 5	Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von $1,4-(C_6F_5XeO(O)C)_2C_6F_4 \cdot 4 (CF_3)_2CHOH$ 67
Tab. 6	^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopische Daten von $1-(Xe^+)C_6F_4-4-(BF_3^-)$ und verwandten Verbindungen (δ in ppm, J in Hz) 102
Tab. 7	Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von C_6F_5XeF 227
Tab. 8	Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) 228
Tab. 9	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) 229
Tab. 10	Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$) 230
Tab. 11	Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von $1,4-(C_6F_5XeO(O)C)_2C_6F_4 \cdot 4 (CF_3)_2CHOH$ 233
Tab. 12	Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) 234
Tab. 13	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) 237
Tab. 14	Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$) 240

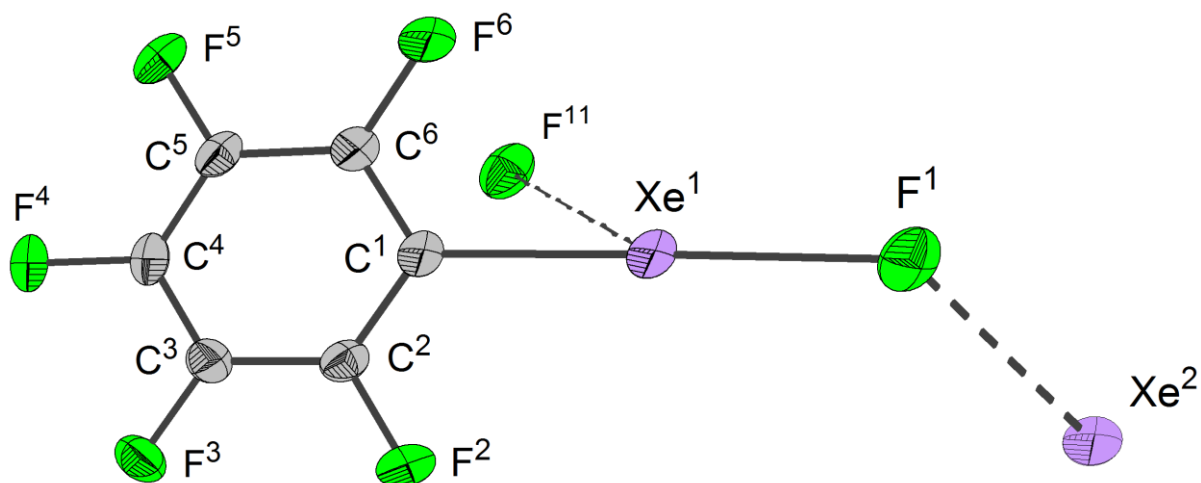
Kristallographische Daten

Abb. 18 Molekülstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ mit Xe^1

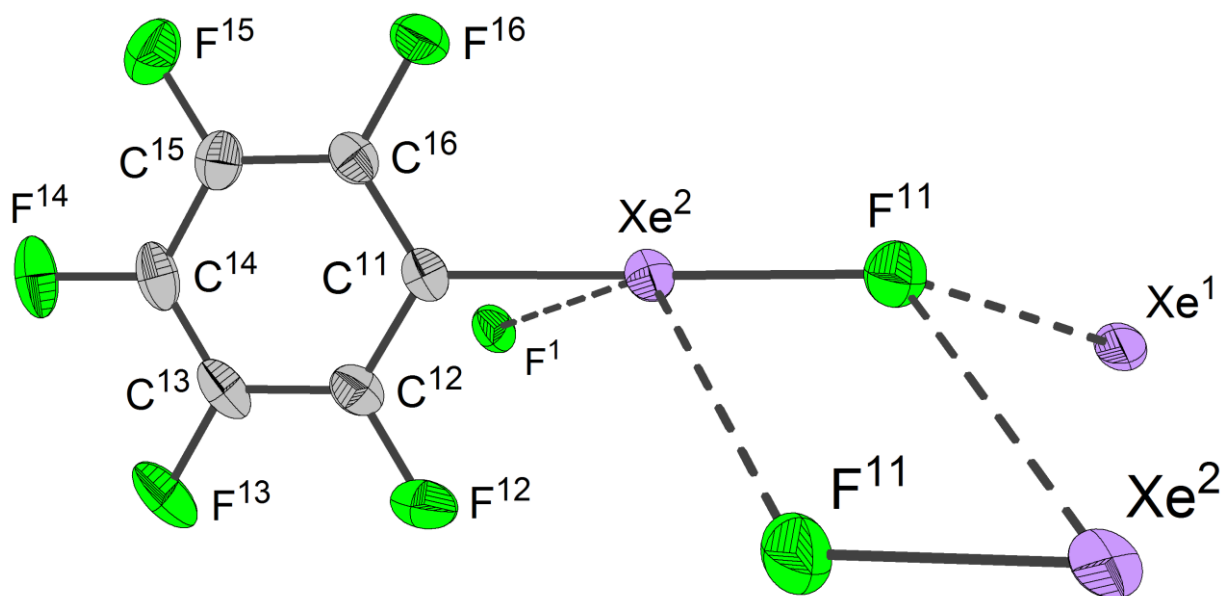


Abb. 19 Molekülstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ mit Xe^2

Tab. 7 Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von C_6F_5XeF

	C_6F_5XeF
Empirische Formel	C_6F_6Xe
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$\left\{ \begin{array}{l} a = 12,2038(3) \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ \\ b = 9,9596(3) \text{ \AA}; \beta = 101,1400(10)^\circ \\ c = 13,0904(4) \text{ \AA}; \gamma = 90^\circ \end{array} \right.$
Temperatur	$173 \pm 2 \text{ K}$
Z	8
Dichte (berechnet)	$2,701 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Volumen	$1561,09(8) \text{ \AA}^3$
Absorptionskoeffizient	$4,468 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1152
Kristallabmessungen	$0,32 \cdot 0,26 \cdot 0,16 \text{ mm}^3$
Röntgenstrahlung	$MoK_\alpha (\lambda = 0,71073 \text{ \AA})$
Bereich für die Datensammlung (θ)	$2,09^\circ \text{ bis } 30,46^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17; -13 \leq k \leq 14; -18 \leq l \leq 18$
Gesammelte Reflexe	34807
Unabhängige Reflexe	4724 [$R_{(int)} = 0,0360$]
Daten / Einschränkungen / Parameter	4416 / 0 / 236
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinster Quadrate gegen F^2
Restelektronendichte	$0,823 \text{ und } -0,492 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Qualität der Verfeinerung gegen F^2	1,091
Extinktionskoeffizient	$0,00130(10)$
R Indizes (Alle Daten)	$R_1 = 0,0201; wR_2 = 0,0437$
Finale R Indizes	$R_1 = 0,0180; wR_2 = 0,0431$
Bemerkung	Die Struktur ist pseudo-orthorhombisch verzwillingt: 1 0 0 0 -1 0 -1 0 -1

Tab. 8 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Xe ¹	20(1)	28(1)	21(1)	−1(1)	2(1)	1(1)
Xe ²	23(1)	28(1)	23(1)	−2(1)	2(1)	0(1)
F ¹	22(1)	44(1)	33(1)	0(1)	0(1)	−3(1)
F ²	37(1)	28(1)	39(1)	9(1)	−1(1)	4(1)
F ³	37(1)	29(1)	40(1)	1(1)	7(1)	−11(1)
F ⁴	22(1)	48(1)	32(1)	−4(1)	−1(1)	−5(1)
F ⁵	35(1)	37(1)	43(1)	10(1)	−6(1)	9(1)
F ⁶	34(1)	23(1)	43(1)	4(1)	1(1)	−2(1)
F ¹¹	40(1)	48(1)	25(1)	0(1)	1(1)	−4(1)
F ¹²	39(1)	38(1)	50(1)	5(1)	9(1)	−13(1)
F ¹³	30(1)	50(1)	67(1)	−17(1)	−6(1)	−13(1)
F ¹⁴	38(1)	62(1)	32(1)	−15(1)	−11(1)	17(1)
F ¹⁵	56(1)	45(1)	32(1)	9(1)	7(1)	3(1)
F ¹⁶	31(1)	38(1)	36(1)	−6(1)	7(1)	−12(1)
C ¹	21(1)	27(1)	22(1)	−1(1)	3(1)	0(1)
C ²	26(1)	25(1)	22(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C ³	27(1)	26(1)	24(1)	−1(1)	6(1)	−4(1)
C ⁴	20(1)	38(1)	20(1)	−3(1)	2(1)	−2(1)
C ⁵	25(1)	30(1)	23(1)	2(1)	1(1)	6(1)
C ⁶	25(1)	24(1)	26(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C ¹¹	21(1)	26(1)	26(1)	−5(1)	1(1)	2(1)
C ¹²	27(1)	25(1)	35(1)	−4(1)	3(1)	−1(1)
C ¹³	23(1)	31(1)	43(1)	−13(1)	−3(1)	−1(1)
C ¹⁴	27(1)	37(1)	30(1)	−12(1)	−6(1)	11(1)
C ¹⁵	34(1)	30(1)	25(1)	−2(1)	4(1)	7(1)
C ¹⁶	24(1)	26(1)	28(1)	−6(1)	3(1)	−1(1)

Tab. 9 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Xe ¹	−245(1)	2233(1)	2192(1)	23(1)
Xe ²	5696(1)	3437(1)	1055(1)	25(1)
F ¹	−1916(1)	1879(1)	1305(1)	34(1)
F ²	1220(1)	4882(1)	2499(1)	36(1)
F ³	3289(1)	5446(1)	3612(1)	36(1)
F ⁴	4509(1)	3507(1)	4715(1)	35(1)
F ⁵	3692(1)	969(1)	4746(1)	40(1)
F ⁶	1644(1)	379(1)	3628(1)	34(1)
F ¹¹	4740(1)	3356(1)	−535(1)	38(1)
F ¹²	7902(1)	5003(1)	2096(1)	43(1)
F ¹³	9146(1)	5010(2)	4039(1)	51(1)
F ¹⁴	8508(1)	3520(2)	5554(1)	47(1)
F ¹⁵	6644(1)	1980(2)	5120(1)	45(1)
F ¹⁶	5387(1)	1971(1)	3165(1)	35(1)
C ¹	1390(2)	2629(2)	3057(2)	23(1)
C ²	1816(2)	3909(2)	3049(1)	24(1)
C ³	2869(2)	4202(2)	3612(2)	26(1)
C ⁴	3493(2)	3208(2)	4178(2)	26(1)
C ⁵	3080(2)	1924(2)	4189(2)	27(1)
C ⁶	2025(2)	1636(2)	3625(2)	25(1)
C ¹¹	6625(2)	3496(2)	2607(2)	25(1)
C ¹²	7575(2)	4265(2)	2839(2)	29(1)
C ¹³	8216(2)	4276(2)	3825(2)	33(1)
C ¹⁴	7896(2)	3506(2)	4587(2)	33(1)
C ¹⁵	6939(2)	2728(2)	4373(2)	30(1)
C ¹⁶	6310(2)	2730(2)	3378(2)	26(1)

Tab. 10 Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Xe ¹ –C ¹	2,132(2)	C ¹ –Xe ¹ –F ¹	178,67(6)
Xe ¹ –F ¹	2,172(1)	C ¹¹ –Xe ² –F ¹¹	179,46(7)
Xe ² –C ¹¹	2,128(2)	C ² –C ¹ –C ⁶	119,59(17)
Xe ² –F ¹¹	2,182(1)	C ² –C ¹ –Xe ¹	118,86(13)
F ² –C ²	1,335(2)	C ⁶ –C ¹ –Xe ¹	121,55(14)
F ³ –C ³	1,341(2)	F ² –C ² –C ¹	120,61(17)
F ⁴ –C ⁴	1,336(2)	F ² –C ² –C ³	119,17(17)
F ⁵ –C ⁵	1,335(2)	C ¹ –C ² –C ³	120,22(17)
F ⁶ –C ⁶	1,336(2)	F ³ –C ³ –C ⁴	119,54(17)
F ¹² –C ¹²	1,341(3)	F ³ –C ³ –C ²	120,66(18)
F ¹³ –C ¹³	1,334(2)	C ⁴ –C ³ –C ²	119,79(18)
F ¹⁴ –C ¹⁴	1,341(2)	F ⁴ –C ⁴ –C ³	119,01(18)
F ¹⁵ –C ¹⁵	1,333(3)	F ⁴ –C ⁴ –C ⁵	120,40(18)
F ¹⁶ –C ¹⁶	1,340(2)	C ³ –C ⁴ –C ⁵	120,58(17)
C ¹ –C ²	1,378(3)	F ⁵ –C ⁵ –C ⁴	120,02(17)
C ¹ –C ⁶	1,381(3)	F ⁵ –C ⁵ –C ⁶	120,56(18)
C ² –C ³	1,384(3)	C ⁴ –C ⁵ –C ⁶	119,41(17)
C ³ –C ⁴	1,375(3)	F ⁶ –C ⁶ –C ¹	120,88(17)
C ⁴ –C ⁵	1,376(3)	F ⁶ –C ⁶ –C ⁵	118,71(17)
C ⁵ –C ⁶	1,386(3)	C ¹ –C ⁶ –C ⁵	120,40(18)
C ¹¹ –C ¹²	1,374(3)	C ¹² –C ¹¹ –C ¹⁶	119,32(18)
C ¹¹ –C ¹⁶	1,378(3)	C ¹² –C ¹¹ –Xe ²	119,84(15)
C ¹² –C ¹³	1,374(3)	C ¹⁶ –C ¹¹ –Xe ²	120,78(14)
C ¹³ –C ¹⁴	1,373(3)	F ¹² –C ¹² –C ¹¹	120,14(18)
C ¹⁴ –C ¹⁵	1,384(3)	F ¹² –C ¹² –C ¹³	118,85(19)
C ¹⁵ –C ¹⁶	1,379(3)	C ¹¹ –C ¹² –C ¹³	121,0(2)
		F ¹³ –C ¹³ –C ¹⁴	120,27(19)
		F ¹³ –C ¹³ –C ¹²	120,5(2)
		C ¹⁴ –C ¹³ –C ¹²	119,18(19)
		F ¹⁴ –C ¹⁴ –C ¹³	119,7(2)
		F ¹⁴ –C ¹⁴ –C ¹⁵	119,4(2)

Tab. 10 Fortsetzung ...

Bindungslängen	Bindungswinkel	
	$C^{13}-C^{14}-C^{15}$	120,91(19)
	$F^{15}-C^{15}-C^{16}$	120,9(2)
	$F^{15}-C^{15}-C^{14}$	120,13(19)
	$C^{16}-C^{15}-C^{14}$	118,9(2)
	$F^{16}-C^{16}-C^{11}$	120,12(17)
	$F^{16}-C^{16}-C^{15}$	119,24(19)
	$C^{11}-C^{16}-C^{15}$	120,64(19)

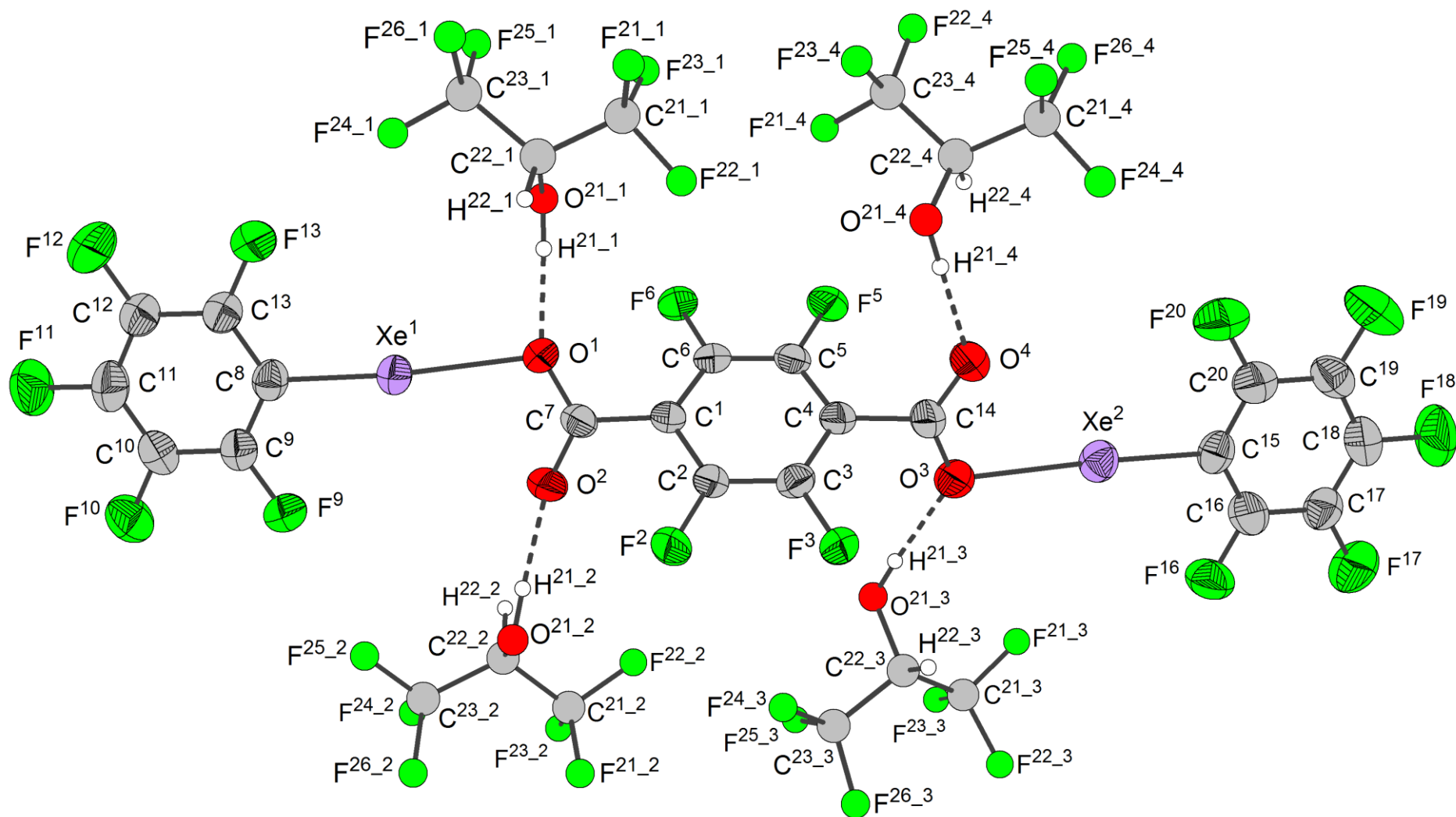


Abb. 20 Molekülstruktur von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 4 (CF₃)₂CHOH

Tab. 11 Kristallographische Daten und Parameter zur Strukturverfeinerung von 1,4-(C₆F₅XeO(O)C)₂C₆F₄ · 4 (CF₃)₂CHOH

	1,4-(C ₆ F ₅ XeO(O)C) ₂ C ₆ F ₄ · 4 (CF ₃) ₂ CHOH
Empirische Formel	C ₂₀ F ₁₄ O ₄ Xe ₂ · 4 C ₃ H ₂ F ₆ O
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten	$\left\{ \begin{array}{l} a = 16,0126(8) \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ \\ b = 14,7397(8) \text{ \AA}; \beta = 112,171(2)^\circ \\ c = 21,2081(11) \text{ \AA}; \gamma = 90^\circ \end{array} \right.$
Temperatur	183 ± 2 K
Z	4
Dichte (berechnet)	2,156 g·cm ⁻³
Volumen	4635,5(4) Å ³
Absorptionskoeffizient	1,663 mm ⁻¹
F(000)	2856
Kristallabmessungen	0,26 · 0,21 · 0,08 mm ³
Röntgenstrahlung	MoK _α (λ = 0,71073 Å)
Bereich für die Datensammlung (θ)	1,04 ° bis 30,51 °
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22; -20 ≤ k ≤ 21; -28 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	131708
Unabhängige Reflexe	13749 [R _(int) = 0,0387]
Daten / Einschränkungen / Parameter	10277 / 0 / 717
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinster Quadrate gegen F ²
Restelektronendichte	2,935 (1,02 Å von Xe(2)) und -0,906 e·Å ⁻³
Qualität der Verfeinerung gegen F ²	1,027
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ = 0,0679; wR ₂ = 0,1135
Finale R Indizes	R ₁ = 0,0390; wR ₂ = 0,0945

Tab. 12 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Xe ¹	44(1)	48(1)	35(1)	1(1)	14(1)	0(1)
Xe ²	46(1)	58(1)	40(1)	5(1)	9(1)	−2(1)
O ¹	61(2)	39(2)	37(2)	4(1)	17(2)	−6(2)
O ²	87(3)	38(2)	49(2)	−10(2)	28(2)	−20(2)
O ³	68(2)	44(2)	41(2)	8(2)	5(2)	−1(2)
O ⁴	94(3)	44(2)	42(2)	−5(2)	15(2)	−5(2)
C ¹	41(2)	28(2)	38(2)	−1(2)	14(2)	0(2)
F ²	48(2)	54(2)	45(2)	−5(1)	14(1)	−20(1)
C ²	41(2)	32(2)	38(2)	0(2)	12(2)	−4(2)
F ³	54(2)	46(2)	40(1)	2(1)	19(1)	−12(1)
C ³	39(2)	35(2)	42(2)	7(2)	14(2)	0(2)
C ⁴	48(2)	31(2)	39(2)	1(2)	12(2)	−3(2)
F ⁵	53(2)	49(2)	55(2)	−5(1)	11(1)	−20(1)
C ⁵	44(2)	30(2)	41(2)	0(2)	6(2)	−6(2)
F ⁶	54(2)	48(2)	53(2)	3(1)	26(1)	−16(1)
C ⁶	41(2)	32(2)	46(2)	1(2)	18(2)	−5(2)
C ⁷	44(2)	35(2)	40(2)	−6(2)	15(2)	−7(2)
C ⁸	37(2)	55(3)	36(2)	3(2)	16(2)	−1(2)
F ⁹	80(2)	46(2)	54(2)	5(1)	16(2)	−6(2)
C ⁹	44(3)	56(3)	38(2)	−3(2)	13(2)	−1(2)
F ¹⁰	90(3)	63(2)	61(2)	−23(2)	17(2)	−7(2)
C ¹⁰	45(3)	61(3)	45(3)	−10(2)	13(2)	−9(2)
F ¹¹	93(3)	100(3)	36(2)	−8(2)	14(2)	−11(2)
C ¹¹	56(3)	81(4)	32(2)	−2(2)	12(2)	0(3)
F ¹²	125(4)	83(3)	49(2)	25(2)	17(2)	−6(3)
C ¹²	66(4)	62(4)	42(3)	10(2)	11(2)	−7(3)
F ¹³	100(3)	49(2)	52(2)	5(2)	16(2)	−6(2)
C ¹³	51(3)	54(3)	39(2)	6(2)	13(2)	1(2)
C ¹⁴	57(3)	44(3)	34(2)	−1(2)	9(2)	−5(2)
C ¹⁵	40(2)	59(3)	38(2)	7(2)	14(2)	4(2)
F ¹⁶	80(2)	47(2)	66(2)	0(2)	20(2)	−2(2)

Tab. 12 Fortsetzung ...

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C ¹⁶	47(3)	58(3)	44(3)	−3(2)	12(2)	1(2)
F ¹⁷	85(3)	83(3)	59(2)	31(2)	24(2)	21(2)
C ¹⁷	55(3)	55(3)	43(3)	8(2)	20(2)	8(2)
F ¹⁸	102(3)	133(4)	35(2)	−17(2)	18(2)	−10(3)
C ¹⁸	56(3)	75(4)	43(3)	−10(3)	19(2)	1(3)
F ¹⁹	103(3)	66(2)	100(3)	−34(2)	36(3)	−8(2)
C ¹⁹	56(3)	54(3)	64(4)	−16(3)	28(3)	−2(2)
F ²⁰	72(2)	54(2)	85(3)	10(2)	32(2)	3(2)
C ²⁰	46(3)	53(3)	61(3)	1(3)	26(2)	4(2)
O ^{21_1}	92(3)	36(2)	114(4)	6(2)	65(3)	−1(2)
C ^{21_1}	99(6)	61(4)	80(5)	−9(3)	42(4)	−20(4)
F ^{21_1}	150(5)	75(3)	164(5)	−32(3)	103(5)	−14(3)
F ^{22_1}	144(5)	109(3)	72(3)	3(3)	49(3)	−22(3)
F ^{23_1}	99(3)	102(3)	85(3)	−22(3)	23(3)	−43(3)
C ^{22_1}	59(3)	43(3)	68(3)	−3(3)	32(3)	−13(2)
C ^{23_1}	77(4)	81(4)	66(4)	10(3)	29(4)	−5(4)
F ^{24_1}	175(6)	156(5)	55(3)	−3(3)	30(3)	−46(5)
F ^{25_1}	87(3)	69(2)	108(3)	38(2)	54(2)	2(2)
F ^{26_1}	72(3)	107(4)	151(5)	57(4)	39(3)	26(3)
O ^{21_2}	44(2)	45(2)	53(2)	−8(2)	12(2)	−5(2)
C ^{21_2}	47(3)	66(4)	76(4)	−14(3)	12(3)	−10(3)
F ^{21_2}	106(3)	95(3)	104(3)	14(3)	69(3)	4(3)
F ^{22_2}	107(4)	76(3)	135(4)	10(3)	52(3)	−38(3)
F ^{23_2}	97(3)	70(2)	84(3)	28(2)	37(2)	21(2)
C ^{22_2}	42(2)	45(2)	57(3)	−3(2)	13(2)	−5(2)
C ^{23_2}	65(4)	54(3)	86(5)	5(3)	34(3)	−6(3)
F ^{24_2}	92(3)	85(3)	59(2)	−6(2)	23(2)	−15(2)
F ^{25_2}	58(2)	67(2)	94(3)	−17(2)	29(2)	4(2)
F ^{26_2}	66(2)	69(2)	104(3)	−37(2)	23(2)	−23(2)
C ^{21_3}	62(3)	56(3)	64(4)	8(3)	27(3)	−1(3)
F ^{21_3}	115(4)	91(3)	58(2)	−1(2)	8(2)	9(3)

Tab. 12 Fortsetzung ...

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F^{22}_3	104(3)	102(3)	97(3)	42(3)	58(3)	11(3)
F^{23}_3	67(2)	59(2)	95(3)	17(2)	30(2)	20(2)
C^{22}_3	50(3)	48(3)	55(3)	2(2)	26(2)	5(2)
C^{23}_3	60(3)	61(3)	66(4)	-14(3)	29(3)	-3(3)
F^{24}_3	77(3)	105(3)	77(3)	-25(2)	3(2)	17(2)
F^{25}_3	87(3)	67(2)	84(3)	-20(2)	45(2)	4(2)
F^{26}_3	122(4)	81(3)	123(4)	-34(3)	74(3)	-46(3)
O^{21}_4	63(2)	46(2)	115(4)	-28(2)	33(3)	-14(2)
C^{21}_4	68(4)	89(5)	61(4)	10(4)	21(3)	-6(4)
F^{21}_4	129(4)	123(4)	118(4)	48(4)	71(4)	-2(3)
F^{22}_4	105(4)	173(5)	57(2)	0(3)	12(2)	-21(4)
F^{23}_4	102(4)	85(3)	150(5)	24(3)	41(4)	34(3)
C^{22}_4	49(3)	46(3)	69(3)	-14(2)	23(3)	-14(2)
C^{23}_4	68(4)	67(4)	77(4)	-13(3)	32(3)	-16(3)
F^{24}_4	92(3)	147(4)	114(4)	-65(3)	64(3)	-22(3)
F^{25}_4	147(5)	147(5)	71(3)	23(3)	0(3)	-37(4)
F^{26}_4	56(2)	76(2)	112(3)	-46(2)	34(2)	-24(2)

Tab. 13 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Xe ¹	1342(1)	1497(1)	−450(1)	43(1)
Xe ²	4328(1)	930(1)	5684(1)	50(1)
O ¹	1923(3)	1834(2)	795(2)	46(1)
O ²	1789(3)	355(2)	898(2)	57(1)
O ³	3617(3)	656(2)	4424(2)	55(1)
O ⁴	3408(3)	2141(3)	4399(2)	63(1)
C ¹	2315(3)	1240(3)	1906(2)	36(1)
F ²	1212(2)	212(2)	1985(2)	50(1)
C ²	1923(3)	742(3)	2288(2)	38(1)
F ³	1843(2)	335(2)	3334(1)	46(1)
C ³	2251(3)	804(3)	2990(2)	39(1)
C ⁴	2981(3)	1357(3)	3350(2)	41(1)
F ⁵	4085(2)	2372(2)	3286(2)	55(1)
C ⁵	3361(3)	1842(3)	2966(2)	41(1)
F ⁶	3463(2)	2258(2)	1937(2)	50(1)
C ⁶	3036(3)	1789(3)	2265(2)	39(1)
C ⁷	1979(3)	1120(3)	1145(2)	40(1)
C ⁸	841(3)	1343(3)	−1513(2)	42(1)
F ⁹	811(3)	−240(2)	−1397(2)	62(1)
C ⁹	674(4)	489(4)	−1792(2)	47(1)
F ¹⁰	186(3)	−441(2)	−2771(2)	75(1)
C ¹⁰	354(4)	389(4)	−2498(3)	52(1)
F ¹¹	−97(3)	1068(3)	−3574(2)	79(1)
C ¹¹	215(4)	1143(4)	−2893(3)	58(1)
F ¹²	279(3)	2726(3)	−3014(2)	90(1)
C ¹²	397(4)	1998(4)	−2620(3)	60(2)
F ¹³	890(3)	2919(2)	−1643(2)	71(1)
C ¹³	719(4)	2090(4)	−1915(3)	49(1)
C ¹⁴	3364(4)	1405(4)	4117(2)	48(1)
C ¹⁵	4987(3)	1066(4)	6746(2)	46(1)

Tab. 13 Fortsetzung ...

	x	y	z	U(eq)
F ¹⁶	4983(3)	−516(2)	6867(2)	67(1)
C ¹⁶	5192(4)	317(4)	7138(3)	51(1)
F ¹⁷	5839(3)	−350(3)	8232(2)	77(1)
C ¹⁷	5640(4)	387(4)	7840(3)	51(1)
F ¹⁸	6272(3)	1325(4)	8791(2)	93(1)
C ¹⁸	5858(4)	1234(4)	8117(3)	58(1)
F ¹⁹	5872(3)	2812(3)	8001(2)	90(1)
C ¹⁹	5662(4)	2006(4)	7725(3)	56(1)
F ²⁰	5022(3)	2649(2)	6622(2)	70(1)
C ²⁰	5206(4)	1914(4)	7012(3)	52(1)
O ^{21_1}	2407(3)	3523(3)	738(3)	73(1)
C ^{21_1}	2043(6)	4598(5)	1409(4)	78(2)
F ^{21_1}	1463(4)	5182(3)	1460(3)	116(2)
F ^{22_1}	2161(4)	3965(4)	1907(2)	106(2)
F ^{23_1}	2819(3)	5012(3)	1552(2)	98(2)
C ^{22_1}	1729(4)	4109(4)	745(3)	54(1)
C ^{23_1}	1525(5)	4716(5)	133(4)	74(2)
F ^{24_1}	1211(5)	4259(5)	−430(2)	132(2)
F ^{25_1}	2229(3)	5181(3)	139(2)	83(1)
F ^{26_1}	886(3)	5343(4)	97(3)	111(2)
O ^{21_2}	2916(2)	3745(2)	3873(2)	49(1)
C ^{21_2}	3526(4)	4856(5)	4735(4)	66(2)
F ^{21_2}	3821(3)	4479(3)	3111(3)	93(1)
F ^{22_2}	4231(4)	5632(3)	3790(3)	104(2)
F ^{23_2}	2819(3)	5327(3)	3232(2)	83(1)
C ^{22_2}	3623(4)	4349(3)	4147(3)	50(1)
C ^{23_2}	3628(5)	4962(4)	3574(4)	67(2)
F ^{24_2}	3532(3)	4263(3)	5209(2)	80(1)
F ^{25_2}	2742(2)	5311(3)	4548(2)	73(1)
F ^{26_2}	4182(3)	5462(3)	5023(2)	82(1)
O ^{21_3}	3463(3)	−962(3)	3843(2)	53(1)

Tab. 13 Fortsetzung ...

	x	y	z	U(eq)
C ²¹ ₃	3603(4)	−2038(4)	4707(3)	60(1)
F ²¹ ₃	4049(4)	−1421(3)	5176(2)	95(1)
F ²² ₃	3177(3)	−2576(3)	4990(2)	95(2)
F ²³ ₃	4207(3)	−2535(3)	4594(2)	74(1)
C ²² ₃	2965(4)	−1556(4)	4086(3)	49(1)
C ²³ ₃	2454(4)	−2188(4)	3498(3)	61(1)
F ²⁴ ₃	1827(3)	−1728(3)	3009(2)	94(1)
F ²⁵ ₃	2991(3)	−2565(3)	3222(2)	76(1)
F ²⁶ ₃	2052(4)	−2845(3)	3688(3)	101(2)
O ²¹ ₄	721(3)	−1075(3)	718(3)	75(1)
C ²¹ ₄	1662(5)	−2345(6)	1165(4)	74(2)
F ²¹ ₄	1012(4)	−2710(4)	1317(3)	116(2)
F ²² ₄	2184(4)	−1857(5)	1714(2)	117(2)
F ²³ ₄	2141(4)	−2990(3)	1049(3)	114(2)
C ²² ₄	1290(4)	−1687(4)	579(3)	55(1)
C ²³ ₄	769(5)	−2147(5)	−85(4)	69(2)
F ²⁴ ₄	1267(3)	−2726(4)	−273(3)	110(2)
F ²⁵ ₄	416(5)	−1563(5)	−568(3)	134(2)
F ²⁶ ₄	83(3)	−2632(3)	−66(2)	81(1)
H ²¹ ₁	2254	2985	768	110
H ²² ₁	1179	3746	693	65
H ²¹ ₂	3079	3229	4042	74
H ²² ₂	4201	3999	4322	60
H ²¹ ₃	3444	−437	3992	80
H ²² ₃	2520	−1198	4213	59
H ²¹ ₄	953	−555	772	112
H ²² ₄	1806	−1346	536	65

Tab. 14 Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Xe ¹ –C ⁸	2,101(4)	C ⁸ –Xe ¹ –O ¹	174,66(16)
Xe ¹ –O ¹	2,495(3)	C ¹⁵ –Xe ² –O ³	175,40(17)
Xe ² –C ¹⁵	2,105(5)	C ⁷ –O ¹ –Xe ¹	111,6(3)
Xe ² –O ³	2,511(4)	C ¹⁴ –O ³ –Xe ²	109,6(3)
O ¹ –C ⁷	1,273(6)	C ⁶ –C ¹ –C ²	116,9(4)
O ² –C ⁷	1,232(6)	C ⁶ –C ¹ –C ⁷	123,0(4)
O ³ –C ¹⁴	1,268(6)	C ² –C ¹ –C ⁷	120,0(4)
O ⁴ –C ¹⁴	1,228(6)	F ² –C ² –C ³	117,9(4)
C ¹ –C ⁶	1,380(6)	F ² –C ² –C ¹	121,0(4)
C ¹ –C ²	1,403(6)	C ³ –C ² –C ¹	121,1(4)
C ¹ –C ⁷	1,506(7)	F ³ –C ³ –C ²	119,2(4)
F ² –C ²	1,330(5)	F ³ –C ³ –C ⁴	118,9(4)
C ² –C ³	1,382(6)	C ² –C ³ –C ⁴	121,9(4)
F ³ –C ³	1,340(5)	C ⁵ –C ⁴ –C ³	116,4(4)
C ³ –C ⁴	1,393(7)	C ⁵ –C ⁴ –C ¹⁴	121,3(4)
C ⁴ –C ⁵	1,386(7)	C ³ –C ⁴ –C ¹⁴	122,3(4)
C ⁴ –C ¹⁴	1,508(7)	F ⁵ –C ⁵ –C ⁶	118,6(4)
F ⁵ –C ⁵	1,348(5)	F ⁵ –C ⁵ –C ⁴	119,2(4)
C ⁵ –C ⁶	1,380(7)	C ⁶ –C ⁵ –C ⁴	122,2(4)
F ⁶ –C ⁶	1,337(5)	F ⁶ –C ⁶ –C ¹	120,2(4)
C ⁸ –C ¹³	1,360(7)	F ⁶ –C ⁶ –C ⁵	118,1(4)
C ⁸ –C ⁹	1,375(7)	C ¹ –C ⁶ –C ⁵	121,6(4)
F ⁹ –C ⁹	1,328(6)	O ² –C ⁷ –O ¹	123,8(4)
C ⁹ –C ¹⁰	1,396(7)	O ² –C ⁷ –C ¹	119,7(4)
F ¹⁰ –C ¹⁰	1,335(6)	O ¹ –C ⁷ –C ¹	116,5(4)
C ¹⁰ –C ¹¹	1,359(8)	C ¹³ –C ⁸ –C ⁹	120,9(4)
F ¹¹ –C ¹¹	1,342(6)	C ¹³ –C ⁸ –Xe ¹	119,4(4)
C ¹¹ –C ¹²	1,371(9)	C ⁹ –C ⁸ –Xe ¹	119,6(4)
F ¹² –C ¹²	1,328(7)	F ⁹ –C ⁹ –C ⁸	120,7(4)
C ¹² –C ¹³	1,394(8)	F ⁹ –C ⁹ –C ¹⁰	119,9(5)
F ¹³ –C ¹³	1,334(7)	C ⁸ –C ⁹ –C ¹⁰	119,4(5)

Tab. 14 Fortsetzung ...

Bindungslängen		Bindungswinkel	
C ¹⁵ –C ¹⁶	1,347(8)	F ¹⁰ –C ¹⁰ –C ¹¹	121,6(5)
C ¹⁵ –C ²⁰	1,361(8)	F ¹⁰ –C ¹⁰ –C ⁹	119,5(5)
F ¹⁶ –C ¹⁶	1,344(7)	C ¹¹ –C ¹⁰ –C ⁹	118,9(5)
C ¹⁶ –C ¹⁷	1,391(8)	F ¹¹ –C ¹¹ –C ¹⁰	120,2(5)
F ¹⁷ –C ¹⁷	1,331(6)	F ¹¹ –C ¹¹ –C ¹²	117,6(5)
C ¹⁷ –C ¹⁸	1,368(9)	C ¹⁰ –C ¹¹ –C ¹²	122,2(5)
F ¹⁸ –C ¹⁸	1,337(7)	F ¹² –C ¹² –C ¹¹	121,3(5)
C ¹⁸ –C ¹⁹	1,374(9)	F ¹² –C ¹² –C ¹³	120,2(5)
F ¹⁹ –C ¹⁹	1,311(7)	C ¹¹ –C ¹² –C ¹³	118,5(5)
C ¹⁹ –C ²⁰	1,416(8)	F ¹³ –C ¹³ –C ⁸	120,9(4)
F ²⁰ –C ²⁰	1,327(7)	F ¹³ –C ¹³ –C ¹²	119,1(5)
O ^{21_1} –C ^{22_1}	1,391(7)	C ⁸ –C ¹³ –C ¹²	120,0(5)
O ^{21_1} –H ^{21_1}	0,8403	O ⁴ –C ¹⁴ –O ³	124,8(5)
C ^{21_1} –F ^{21_1}	1,302(9)	O ⁴ –C ¹⁴ –C ⁴	119,5(5)
C ^{21_1} –F ^{23_1}	1,312(9)	O ³ –C ¹⁴ –C ⁴	115,7(4)
C ^{21_1} –F ^{22_1}	1,368(9)	C ¹⁶ –C ¹⁵ –C ²⁰	122,2(5)
C ^{21_1} –C ^{22_1}	1,490(9)	C ¹⁶ –C ¹⁵ –Xe ²	119,3(4)
C ^{22_1} –C ^{23_1}	1,506(9)	C ²⁰ –C ¹⁵ –Xe ²	118,5(4)
C ^{22_1} –H ^{22_1}	10,008	F ¹⁶ –C ¹⁶ –C ¹⁵	121,4(5)
C ^{23_1} –F ^{24_1}	1,297(9)	F ¹⁶ –C ¹⁶ –C ¹⁷	118,1(5)
C ^{23_1} –F ^{25_1}	1,315(8)	C ¹⁵ –C ¹⁶ –C ¹⁷	120,5(5)
C ^{23_1} –F ^{26_1}	1,359(9)	F ¹⁷ –C ¹⁷ –C ¹⁸	121,0(5)
O ^{21_2} –C ^{22_2}	1,385(6)	F ¹⁷ –C ¹⁷ –C ¹⁶	120,8(5)
O ^{21_2} –H ^{21_2}	0,8402	C ¹⁸ –C ¹⁷ –C ¹⁶	118,2(5)
C ^{21_2} –F ^{24_2}	1,330(8)	F ¹⁸ –C ¹⁸ –C ¹⁷	119,6(6)
C ^{21_2} –F ^{26_2}	1,338(7)	F ¹⁸ –C ¹⁸ –C ¹⁹	118,2(6)
C ^{21_2} –F ^{25_2}	1,344(7)	C ¹⁷ –C ¹⁸ –C ¹⁹	122,2(5)
C ^{21_2} –C ^{22_2}	1,510(9)	F ¹⁹ –C ¹⁹ –C ¹⁸	121,2(6)
F ^{21_2} –C ^{23_2}	1,342(8)	F ¹⁹ –C ¹⁹ –C ²⁰	120,5(6)
F ^{22_2} –C ^{23_2}	1,335(8)	C ¹⁸ –C ¹⁹ –C ²⁰	118,4(5)
F ^{23_2} –C ^{23_2}	1,335(8)	F ²⁰ –C ²⁰ –C ¹⁵	122,0(5)

Tab. 14 Fortsetzung ...

Bindungslängen		Bindungswinkel	
$C^{22}_2-C^{23}_2$	1,517(9)	$F^{20}-C^{20}-C^{19}$	119,4(5)
$C^{22}_2-H^{22}_2$	10,006	$C^{15}-C^{20}-C^{19}$	118,6(5)
$O^{21}_3-C^{22}_3$	1,407(6)	$C^{22}_1-O^{21}_1-H^{21}_1$	109,5
$O^{21}_3-H^{21}_3$	0,8403	$F^{21}_1-C^{21}_1-F^{23}_1$	108,4(6)
$C^{21}_3-F^{23}_3$	1,305(7)	$F^{21}_1-C^{21}_1-F^{22}_1$	106,3(6)
$C^{21}_3-F^{22}_3$	1,329(7)	$F^{23}_1-C^{21}_1-F^{22}_1$	107,2(7)
$C^{21}_3-F^{21}_3$	1,339(8)	$F^{21}_1-C^{21}_1-C^{22}_1$	113,7(7)
$C^{21}_3-C^{22}_3$	1,505(8)	$F^{23}_1-C^{21}_1-C^{22}_1$	113,3(6)
$C^{22}_3-C^{23}_3$	1,524(8)	$F^{22}_1-C^{21}_1-C^{22}_1$	107,5(5)
$C^{22}_3-H^{22}_3$	10,011	$O^{21}_1-C^{22}_1-C^{21}_1$	108,9(6)
$C^{23}_3-F^{26}_3$	1,309(8)	$O^{21}_1-C^{22}_1-C^{23}_1$	106,1(5)
$C^{23}_3-F^{24}_3$	1,326(8)	$C^{21}_1-C^{22}_1-C^{23}_1$	114,4(5)
$C^{23}_3-F^{25}_3$	1,330(7)	$O^{21}_1-C^{22}_1-H^{22}_1$	109,0
$O^{21}_4-C^{22}_4$	1,389(7)	$C^{21}_1-C^{22}_1-H^{22}_1$	109,2
$O^{21}_4-H^{21}_4$	0,8403	$C^{23}_1-C^{22}_1-H^{22}_1$	109,1
$C^{21}_4-F^{23}_4$	1,303(9)	$F^{24}_1-C^{23}_1-F^{25}_1$	108,2(6)
$C^{21}_4-F^{21}_4$	1,315(9)	$F^{24}_1-C^{23}_1-F^{26}_1$	106,2(7)
$C^{21}_4-F^{22}_4$	1,356(9)	$F^{25}_1-C^{23}_1-F^{26}_1$	105,7(6)
$C^{21}_4-C^{22}_4$	1,510(9)	$F^{24}_1-C^{23}_1-C^{22}_1$	111,6(6)
$C^{22}_4-C^{23}_4$	1,502(9)	$F^{25}_1-C^{23}_1-C^{22}_1$	113,2(6)
$C^{22}_4-H^{22}_4$	10,010	$F^{26}_1-C^{23}_1-C^{22}_1$	111,5(6)
$C^{23}_4-F^{25}_4$	1,294(9)	$C^{22}_2-O^{21}_2-H^{21}_2$	109,3
$C^{23}_4-F^{26}_4$	1,325(7)	$F^{24}_2-C^{21}_2-F^{26}_2$	108,3(6)
$C^{23}_4-F^{24}_4$	1,328(8)	$F^{24}_2-C^{21}_2-F^{25}_2$	106,9(5)

Publikationen, Vorträge und Poster

Publikationen

D. S. Brock, V. Bilir, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen,
J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 3598-3611: XeOF₂, F₂OXeN≡CCH₃, and XeOF₂·*n*HF:
„Rare Examples of Xe(IV) Oxide Fluorides.“

K. Koppe, V. Bilir, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen,
Inorg. Chem. **2007**, *46*, 9425-9437: „Syntheses, Solution Multi-NMR
Characterization, and Reactivities of [C₆F₅Xe]⁺ Salts of Weakly Coordinating Borate
Anions, [BY₄][−] (Y = CF₃, C₆F₅, CN, or OTeF₅).“

V. Bilir, D. Bläser, R. Boese, H.-J. Frohn,
J. Fluorine Chem. **2009**, *130*, 824-829: „Bis(pentafluorophenylxenonium)
tetrafluoroterephthalate, p-C₆F₅XeO(O)CC₆F₄C(O)OXeC₆F₅, a hypervalent
compound with two xenon-carbon bonds.“

Vorträge

M. D. Moran, G. L. Smith, V. Bilir, D. Brock, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen: „New
Developments in Xe(II) and Xe(IV) Oxide Fluoride and Xenon-Nitrogen Chemistry.“
17th International Symposium on Fluorine Chemistry, Shanghai, China, July 24-29,
2005.

G. J. Schrobilgen, V. Bilir, D. Brock, H. P. A. Mercier, M. D. Moran, G. L. Smith:
„Xenon(II), Nitrogen and Xenon(IV) Oxide Fluoride Chemistry.“ 231st ACS National
Meeting, Atlanta, GA, United States, March 26-30, **2006**.

H.-J. Frohn, V. V. Bardin, V. Bilir, U. Flörke, M. Hirschberg, D. Jansen, A. Wenda:
„Fluoro-organo Xenon(II), Iodine(III), and Bromine(III) Compounds: Common and
Distinctive Features.“ 15th European Symposium on Fluorine Chemistry, Prague,
Czech Republic, July 15-20, **2007**.

H.-J. Frohn, V. V. Bardin, V. Bilir, M. Hirschberg, A. Wenda: „Fluoro-organo Onium Salts of Xenon(II) and Iodine(V).“ 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, **2007**.

V. Bilir, H.-J. Frohn: „Eigenschaften und Reaktivitäten von $[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXe}][\text{BF}_4]$ und die Synthese von Bis(trifluorpropinyl)xenon(II), $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CXeC}\equiv\text{CCF}_3$.“ 13. Deutscher Fluortag, Schmitten, Taunus, 29.09.-02.10., **2008**.

V. Bilir, H.-J. Frohn, M. Hirschberg: „Fluorophenyl Xe(II) and I(III) Chemistry.“ 19th International Symposium on Fluorine Chemistry, Jackson Hole, WY, United States, August 23-28, **2009**. Highlighted in: S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2009**, 87(41), 45-49: „Fluorine With A Flourish.“

Poster

V. Bilir, H.-J. Frohn: „Bis(pentafluorophenylxenon(II) Tetrafluoroterephthalate, $p\text{-C}_6\text{F}_5\text{XeO}(\text{O})\text{CC}_6\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{OXeC}_6\text{F}_5$, a Molecule with two Xe-C Bonds.“ 15th European Symposium on Fluorine Chemistry, Prague, Czech Republic, July 15-20, **2007**.

Lebenslauf

Vor- und Nachname Vural Bilir

Wohnort Kölner Landstr. 177
40591 Düsseldorf

E-Mail vbilir@gmail.com

Geburtsdatum und -ort 03. August 1979, Duisburg

Staatsangehörigkeit Türkisch

Familienstand Ledig



Schulischer Werdegang

1986 – 1990 Grundschule am Tollberg (Duisburg)

1990 – 1999 Reinhard-und-Max-Mannesmann-Gymnasium (Duisburg)
Abschluss: Abitur

1999 – 2005 Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)

2004 – 2005 Diplomarbeit im Rahmen einer Kooperation an der McMaster
University (Hamilton, Ontario, Kanada)
Thema: Preparation and Characterization of $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{OTeF}_5]$ and XeOF_2
Leitung: Prof. Dr. G. J. Schrobilgen und Prof. Dr. H.-J. Frohn
Abschluss: Diplom-Chemiker

2005 – 2010 Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
Thema: Perfluorierte Phenyl-, Phenylen- und Propinylxenon(II)-Verbindungen
Leitung: Prof. Dr. H.-J. Frohn
Abschluss: Promotion (Dr. rer. nat.) am 26.08.2010

Berufliche Erfahrungen

- 01.2001 – Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
- 03.2001 Studentische Hilfskraft in der Physikalischen Chemie
Leitung: Prof. Dr. W. S. Veeman
- 03.2001 – BZN - Bildungszentrum der Wirtschaft am Niederrhein (Duisburg)
- 05.2004 Studentische Hilfskraft
Leitung: Dipl.-Ök. Frank Quirbach
- 04.2001 – Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
- 05.2001 Studentische Hilfskraft in der Energietechnik
Herstellung von Ruß/Graphit/PP-Gemischen für Bipolarplatten in Brennstoffzellen
Leitung: Prof. Dr. Angelika Heinzel
- 11.2002 – Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
- 12.2002 Werkvertrag in der Theoretischen Chemie
Strukturanalyse von chiralen Aggregaten
Leitung: Prof. Ph.D. V. Buß
- 05.2005 – Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
- 09.2005 Studentische Hilfskraft in der Anorganischen Chemie
Leitung: Prof. Dr. H.-J. Frohn
- 10.2005 – Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
- 12.2009 Wissenschaftlicher Angestellter in der Anorganischen Chemie
12.2007 – 07.2008: Forschungsprojekt „Selektive Fluorierung“ in Kooperation mit
der Firma Evonik-Degussa GmbH
Leitung: Prof. Dr. H.-J. Frohn
- 10.2009 – Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- Wissenschaftlicher Angestellter in der Anorganischen Chemie
Ab 10.2009: Forschung und Applikation auf dem Themengebiet „Ionische
Flüssigkeiten“ in Kooperation mit der Firma Merck KGaA
Leitung: Prof. Dr. W. Frank und Dr. Nicolay Ignat'ev